

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT
ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

Régis PERREY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

1969

**Étude de la cyclisation
de quelques radicaux benzyliques
éthyléniques en 5,6**

| 2 JUIL. 1969

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549901_0016

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Régis PERREY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : **Étude de la cyclisation de quelques radicaux benzyliques δ , ε éthyléniques.**

Soutenue le 2 juillet 1969 devant la Commission d'examen

MM. M. JULIA	Président
J. RIGAUDY	} Examinateurs
S. JULIA	

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE
1970



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

JANVIER 1967

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

GRASSE.....	T	Évolution des êtres organisés.	BRELOT.....	T	Analyse supérieure.
PREVOST.....	T	Chimie organique.	EICHHORN.....	T	Botanique.
WYART.....	T	Minéralogie et cristallographie.	BENARD.....	T	Chimie appliquée.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DUGUE.....	T	Statistique mathématique.
AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale appliquée.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	CHAEFAUD.....	T	Botanique.
CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	LE BRETON (M ^{lle}).....	T	Physiologie de la nutrition.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	LELONG.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
N L.....	T	Géométrie supérieure.	DEVILLERS.....	T	Anatomie comparée.
COULOMB.....	T	Physique du globe.	EHRSMANN.....	T	Topologie algébrique.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).
BOCQUET.....	T	Zoologie.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique, géologie dynamique.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.G.P.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	PISOT.....	T	Techniques mathématiques de la physique.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (C.P.E.M.).	ROCH.....	T	Géologie.
R. LUCAS.....	T	Recherches physiques.	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
A. THOMAS.....	T	Biologie.	TERMIER.....	T	Géologie générale.
MORAND.....	T	Physique enseignement.	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
SOLEILLET.....	T	Physique (C.P.E.M.).	LENNUIER.....	T	Physique (M.G.P.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
DRACH.....	T	Biologie maritime.	TONNELAT (M ^{me}).....	T	Physique théorique.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique de l'atmosphère.	DIXMIER.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
GALLIEN.....	T	Embryologie.	SOUGHAY.....	T	Chimie générale.
CAUCHOIS (M ^{lle}).....	T	Chimie physique.	AIGRAIN.....	T	Électrotechnique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	BRUSSET.....	T	Chimie systématique.
PONCIN.....	T	Mécanique générale.	LEVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.	CHAIX (M ^{me}).....	T	Chimie biologique.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.	HUREL-PY (M ^{me}).....	T	Biologie végétale (C.P.E.M.).
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.	PANNETIER.....	T	Chimie générale I.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.	NORMANT.....	T	Synthèse organique.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.	YVON.....	T	Théories physiques.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.	COTTE.....	T	Physique électricité.
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.	J.-E. DUBOIS.....	T	Chimie organique physique.
DESTOUCHES.....	T	Théorie physique.	LAMOTTE.....	T	Zoologie (E.N.S.).
AMIEL.....	T	Chimie générale.	OLMER.....	T	Énergétique générale.
J.-P. MATHIEU.....	T	Physique optique.	GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.
COUTEAUX.....	T	Cytologie.	BARCHEWITZ.....	T	Chimie physique.
CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et topologie.	BROSSEL.....	T	Physique atomique.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.	BUSER.....	T	Physiologie comparée.
JOST.....	T	Physiologie comparée.	CAMUS.....	T	Physiologie végétale.
FORTET.....	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	CURIEN.....	T	Minéralogie et cristallographie.
SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.	POSSOMPES.....	T	Zoologie.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.	PULLMANN.....	T	Chimie quantique.
MALAVARD.....	T	Aviation (technique aéronautique).	TEILLAC.....	T	Physique nucléaire et radioactivité.
			VILLE.....	T	Économétrie.
			FREYMAN.....	T	Recherches physiques.
			ROLLET.....	T	Chimie minérale.
			JOSIEN (M ^{lle}).....	T	Chimie (S.P.C.N.).

CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	BRUHAT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides.	FOURNET.....		Électricité générale.
G. LUCAS.....	T	Géologie.	DEHEUVELS.....	T	Mathématiques propédeutiques.
ALLARD.....	T	Chimie physique.	FURON.....	T	Géologie (S.P.C.N.).
BERTHELOT.....	T	Physique des particules fondamentales.	GANS (M ^{me}).....	T	Génétique.
BRICARD.....	T	Météorologie.	GENEVES.....		Biologie végétale (C.P.E.M.).
ALBE-FESSARD (M ^{me}).....	T	Psycho-physiologie.	HUPE.....	T	Pétrographie.
M. JULIA.....	T	Étude des molécules naturelles complexes	HOLLANDE.....	T	Biologie générale.
MAGAT.....	T	Physico-chimie des rayonnements.	LIONS.....	T	Analyse numérique.
MONOD.....	T	Chimie du métabolisme.	MAITTE.....	T	Chimie organique.
BRUN.....	T	Mécanique des fluides I	NICOLAS.....		Géologie appliquée.
DUBREIL (M ^{me}).....	T	Mathématiques (Agrégation).	PANIGEL.....		Biologie générale.
LELONG (M ^{me}).....	T	Mathématiques II (E.N.S.).	RAVIER.....	T	Pétrographie.
BELLAI.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	F. MOREL.....	T	Physiologie comparée.
BOUSSIÈRES.....	T	Radiochimie.	ROSEAU.....	T	Mécanique théorique des fluides.
COUTURE (M ^{me}).....	T	Thermodynamique et mécanique.	ROUBINE.....	T	Électronique (E.S.E.).
FRANC.....		Biologie animale (C.P.E.M.).	SILBER.....	T	Chimie (C.P.E.M.).
SCHNELL.....	T	Botanique tropicale.	UEBERSFELD.....	T	Électronique.
STOLKOWSKI.....	T	Physiologie générale.	THIRM.....	T	Mécanique céleste.
ACHER.....	T	Chimie biologique.	ABELES.....	T	Physique (S.P.C.N.).
BAUDOIN.....	T	Biologie animale (C.P.E.M.).	AMAT.....	T	Thermodynamique.
BEAUMONT.....		Biologie animale (S.P.C.N.).	BALKANSKI.....		Physique (M.P.C. 1).
BLAMONT.....		Géophysique ionosphère.	LE CORRE.....	T	Électricité.
BOUREAU.....	T	Botanique.	NATAF.....	T	Physique nucléaire et radioactivité.
D. CURIE.....		Physique (M.G.P.).	ÉCHALIER.....		Biologie animale (C.P.E.M.).
DURAND-DELGA.....	T	Géologie.	BARRAUD.....	T	Physique (C.P.E.M.).
HELLER.....	T	Physiologie végétale.	DARS.....		Géologie structurale et appliquée.
TORTRAT.....	T	Calcul des probabilités.	CAMEFORT.....		Botanique (aggrégation)
CAILLEUX.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	VICHNIEWSKY.....	T	Mécanique industrielle
MAGNAN.....	T	Physique électricité.	SIGWALT.....		Chimie (S.P.C.N.).
DAUDEL.....	T	Mécanique ondulatoire.	BLAQUIÈRE.....		Automatique.
CHOQUET-BRUHAT (M ^{me}).....	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	BARUCH.....		Physique propédeutique.
VEIL (M ^{lle}).....	T	Physiologie générale.	ARNOUS.....	T	Physique théorique.
LWOFF.....	T	Microbiologie.	SLONINSKI.....		Génétique.
SIESTRUNCK.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	MALLIAVIN.....	T	Mathématiques propédeutiques.
CABANNES.....	T	Mécanique théorique.	GAUDEMAR.....		Chimie propédeutique.
CAIRE.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	BROUSSE.....	T	Mécanique théorique.
COMOLET.....	T	Mécanique des fluides.	ROSCH.....	T	Astronomie.
DELOUE.....	T	Physique de l'exosphère.	GUY.....	T	Physique expérimentale.
HOULLON.....	T	Biologie animale.	LAZARD.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
OLIVIER.....	T	Anthropologie.	P. MOREL.....		Physique (M.P.C.).
SAMUEL.....	T	Mathématiques (E.N.S. jeunes filles).	ARSAC.....		Programmation.
DE POSSEL.....	T	Analyse numérique.	LEFEBVRE.....	T	Chimie (M.P.C.).
CHARLOT.....	T	Chimie analytique.	BOK.....		Physique fondamentale.
CHATELET.....	T	Chimie (C.P.E.M.).	CHAPEVILLE.....		Biochimie.
MATTLER.....	T	Physique (S.P.C.N.).	BENOIT.....		Physique (C.P.E.M.).
AUBOIN.....	T	Géologie.	RIO.....		Chimie (C.P.E.M.).
BENOIT-GUEUTAL (M ^{me}).....	T	Physique nucléaire et radioactivité.	JAUSEIN.....		Géologie (E.N.S.).
BOUGIS.....		Biologie végétale marine Villefranche-sur-Mer.	G. PRÉVOST.....		Biologie cellulaire.
RIGAUDY.....	T	Chimie (S.P.C.N.).	P. FAVARD.....		Biologie animale (C.P.E.M.).
COLLONGUES.....	T	Chimie appliquée.	CHARNIAUX-COTTON (M ^{me}).....		Évolution des êtres organisés.
DUBERT.....		Biochimie.	FIGINI (M ^{lle}).....		Chimie (C.P.E.M.).
NOZIÈRES.....	T	Physique fondamentale.	LEQUEUX.....		Astronomie.
CADIOT.....		Chimie organique.	COHEN TANNODJI.....		Physique atomique.
IVANOFF.....	T	Océanographie physique.	HERVE.....	T	Mathématiques.
FRANÇOIS.....		Zoologie.	PECKER-WIMEL (M ^{me}).....	T	Astrophysique.
TALBOT.....		Génie chimique.	TAVERNIER.....		Physique (P.C.).
NOUGAREDE (M ^{me}).....		Botanique.	DURAND Michel.....		Biologie animale (S.P.C.N.).
			PASCAUD.....		Physiologie.
			PETIT (M ^{me}).....		Biologie animale (C.P.E.M.).
			CAGNAC.....		Électricité.
			FAIK-VAIRANT.....		Physique nucléaire.
			KRASNER.....	T	Mathématiques.
			BENZECRI.....	T	Statistiques.
			VINH MAU.....		Physique (M.G.P.).
			DUQUESNES.....		Physique (C.P.E.M.).

SCHUTZENBERGER....	T	Programmation.
TREMILLON.....		Chimie (M.P.C.).
FAYARD.....		Chimie (M.P.C.).
BUVET.....		Chimie (C.P.E.M.).
AUTHIER.....		Minéralogie et cristallographie.
BONNEFILLE.....		Électrotechnique.
PUISEUX-DAO (M ^{me})..		Biologie végétale.
BERGER.....	T	Géométrie supérieure.
LIBERMANN (M ^{lle})....	T	Mathématiques.
DEDONDER.....	T	Biologie cellulaire.
DUFOUR.....	T	Électronique (I.U.T.).
SCHAAL.....		Chimie (C.P.E.M.).
BAUCHOT.....		Anatomie comparée

LANCE.....	B.V., C.P.E.M.
GIRAUD.....	Botanique (E.N.S.).
HULIN.....	Physique (P.C.).
VIGIER.....	Génétique.
GUERN.....	Biologie végétale.
SLODZIAN.....	Physique (C.P.E.M.).
LACOMBE.....	Logique mathématique
TAVLITZKI.....	Biologie cellulaire.
ARVIEU.....	Physique (C.P.E.M.).
TAXI.....	B.A., C.P.E.M.
COLLENOT.....	B.A., C.P.E.M.
BASSELIER.....	Chimie propédeutique.
BADOUAL.....	Électronique (I.U.T.).

Secrétaire général..... R. POUILLAIN

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de « Synthèse de Produits Naturels » de l'École nationale supérieure de Chimie de Paris, sous la direction de M. le Professeur Marc JULIA qui a bien voulu m'y accueillir et me former à la recherche. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie M. le Professeur RIGAUDY et M. Sylvestre JULIA, Directeur de recherche au C.N.R.S., qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Service des Poudres et en particulier à ses deux directeurs successifs MM. les Ingénieurs généraux TAVERNIER et NARDIN et à MM. les Ingénieurs généraux SOUMASTRE et BOUISSOU qui m'ont donné la possibilité de mener à bien ce travail.

Les spectres I.R. et U.V. ont été enregistrés au Laboratoire de Spectroscopie de l'École nationale supérieure de Chimie de Paris (service de M^{lle} le Professeur QUINTIN) par M^{me} BEYNEL et M^{lle} MAZER; les spectres de R.M.N. ont été enregistrés dans ce même service par M^{me} SIMONNIN et M^{lle} LECOUR. Les analyses ont été effectuées au Service central de Microanalyse du C.N.R.S. ou au Laboratoire central des Poudres. Les spectres de chromatographie en phase vapeur ont été enregistrés par M. FOUGEROUX.

A tous j'exprime mes plus vifs remerciements. Je voudrais également remercier tous mes camarades et amis du Laboratoire, pour l'atmosphère de franche cordialité dont ils m'ont toujours entouré et les assurer de ma sympathie.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION. — Mise au point bibliographique.....	13

CHAPITRE I

ÉTUDE DES NITRILES

Introduction.....	29
Cyclisation.....	29
Réarrangement des radicaux cycliques.....	33
Discussion des résultats.....	40
Partie expérimentale.....	44
Bibliographie.....	55

CHAPITRE II

ÉTUDE DES CARBURES

Introduction.....	59
Cyclisation des peresters.....	59
Réarrangement des radicaux cycliques.....	63
Réarrangement des produits formés.....	70
Discussion des résultats.....	73
Partie expérimentale.....	75
Bibliographie.....	81

CHAPITRE III

INFLUENCE DU MODE D'INITIATION

Introduction.....	85
Résultats préliminaires.....	87
Étude et discussion.....	92
Partie expérimentale.....	103
Bibliographie.....	105
CONCLUSION.....	107

INTRODUCTION GÉNÉRALE

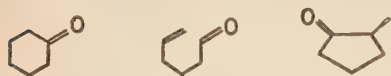
L'addition d'un radical carboné ou hétéroatomique sur une insaturation est de nos jours, une réaction très classique dont on connaît un grand nombre d'exemples ^[1]. L'insaturation peut être une liaison double ou triple, éventuellement engagée dans un cycle, aromatique ou non, entre deux atomes de carbone.

Dans le cas particulier où le site radicalaire et l'insaturation sont portés par la même molécule, la formation de produits cycliques est possible si certaines conditions géométriques et énergétiques sont remplies ^[2, 3, 4]. Les positions en 5 ou en 6 du radical sont en général considérées comme favorables à une telle réaction ^[5, 6, 7]; aussi, le plus souvent, les cyclisations n'ont-elles été tentées et réussies que sur des insaturations en 4-5 ou 5-6 ou 6-7. Le premier et le troisième cas conduisent à peu près uniquement aux cycles à 5 (et non 4) et 6 (et non 7) éléments respectivement. Par contre, les insaturations en 5-6 conduisent à des mélanges variables (0 à 100 %) des deux produits cycliques possibles, sans qu'on puisse, jusqu'à présent, énoncer une règle (et donc a fortiori une explication) satisfaisante. De nombreuses cyclisations radicalaires ayant été réalisées dans ce Laboratoire, le problème de la compétition entre les deux tailles de cycles présentait pour nous un intérêt tout particulier.

C'est pourquoi, avec MAUMY, MION et MAGDELENAT, nous avons entrepris une étude systématique de l'influence des divers paramètres sur la nature des produits formés. Nous nous sommes limités au cas d'un radical carboné en 1 et d'une double liaison en 5-6. Il paraît en effet évident que la présence d'un hétéroatome ou d'une triple liaison modifie les facteurs stériques (géométriques), polaires et thermodynamiques d'une façon telle que chaque cas doive faire l'objet d'une étude séparée. D'autre part, l'exploitation des résultats est très problématique car le terrain n'est que peu préparé : la stabilité des radicaux ou squelettes formés n'étant que peu connue.

Il nous paraît indispensable de faire maintenant le point des résultats publiés avant ou pendant notre travail et des explications proposées.

Nous citerons pour mémoire les études sur les polymères qui ont fait l'objet de revues bibliographiques récentes ^[9, 10, 10a], auxquelles nous renvoyons, car, le plus souvent, la taille des cycles formés n'est pas déterminée avec certitude et précision. Il ne paraît d'ailleurs pas possible à l'heure actuelle, sauf dans quelques cas particuliers très simples, de déterminer le nombre de cycles de chaque taille d'un polymère. De même, nous renvoyons aux ouvrages de SRINIVASAN ^[11] ou CALVERT et PITTS ^[12], pour la question des isomérisations photochimiques de



et leurs homologues qui ne peuvent en

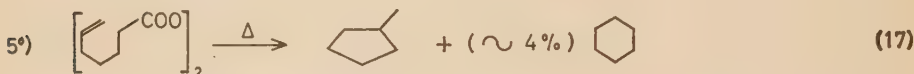
aucune façon, se ramener à une simple cyclisation réversible de  réaction connue par ailleurs (voir la suite).

Les autres travaux peuvent être rangés en plusieurs groupes.

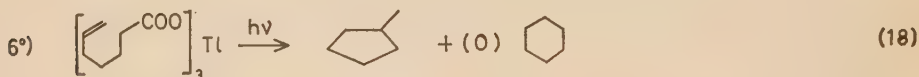
Parmi ceux-ci, les plus anciens sont donnés sous toute réserve, la chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) seule technique d'analyse convenable ici, n'en étant encore qu'à ses débuts dans de nombreux Laboratoires (1960).

A. CYCLISATION DU RADICAL HEXÈNE-5 YLE-1

Ce radical, le plus simple de tous, a été très étudié : c'est surtout la manière de le créer qui diffère d'un article à l'autre :



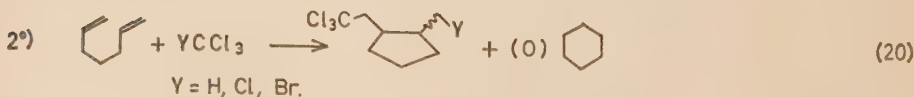
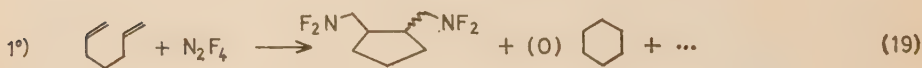
mais le cyclohexane ne serait pas dû à un mécanisme radicalaire.

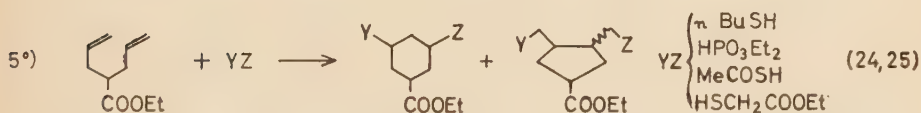
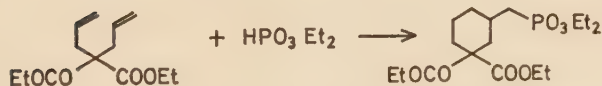
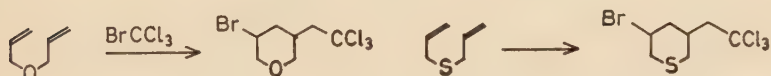
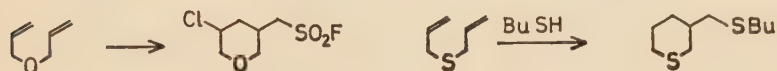
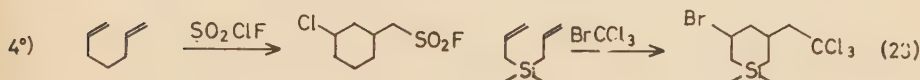
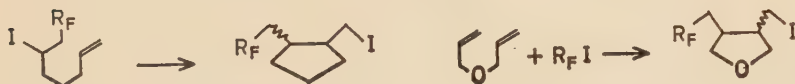
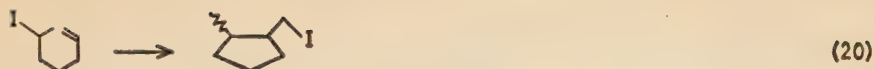


Tous ces articles sont concordants, le méthylcyclopentane domine très largement ou même totalement. Il est remarquable, que les modes d'initiation bien que très divers ne modifient pas le résultat (100 % C₅).

On a juste indiqué les squelettes formés :  par exemple désigne aussi bien le méthylcyclopentane que ses dérivés par dismutation, duplication, addition du solvant ou d'un radical quelconque. Si l'article signale qu'un produit a été cherché et non trouvé on a indiqué (o) ou « pas de », si le produit n'est pas mentionné ici, c'est que ni son absence, ni sa présence n'ont été établies dans la littérature. C₅ et C₆ désignent les produits cycliques à 5 ou 6 éléments.

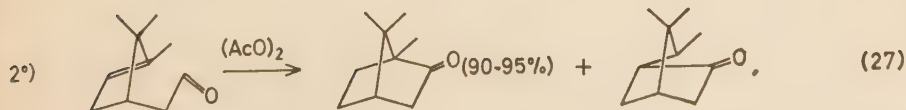
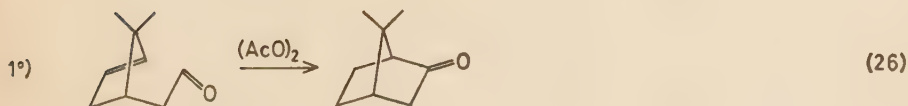
B. ADDITION SUR L'HEPTADIÈNE 1-6 ET LES PRODUITS ANALOGUES

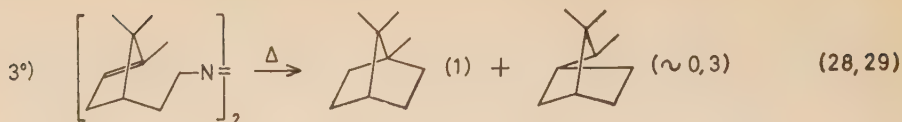




Cette série illustre bien le phénomène étudié : pour des cas analogues, les divers auteurs n'observent que C₅, que C₆ ou (5°) un mélange de C₅ et C₆.

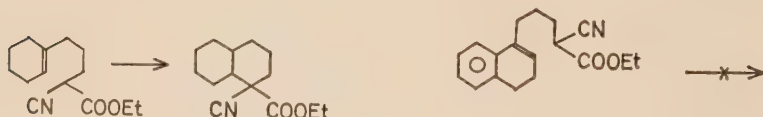
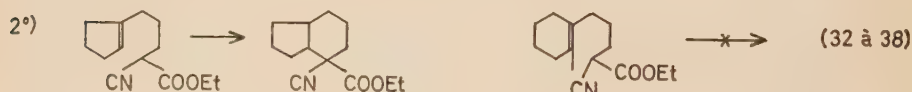
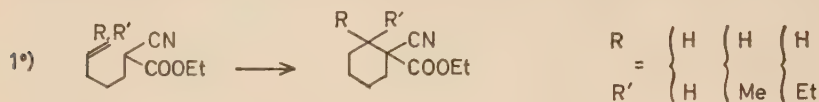
C. EN SÉRIE TERPÉNIQUE



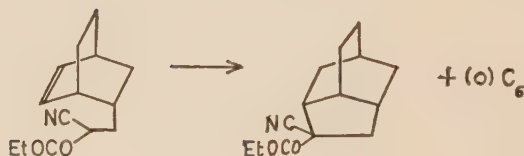
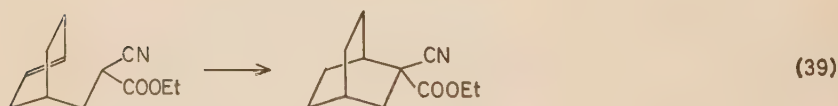


D. TRAVAUX EFFECTUÉS DANS CE LABORATOIRE

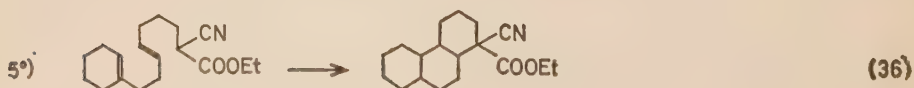
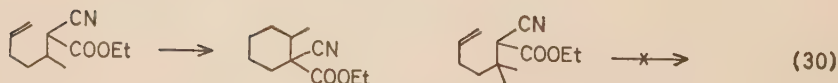
Les radicaux sont en α d'un groupe attracteur (quelquefois deux) : CN, COOEt, COCH₃ ou portés par le carbone d'un carbonyle comme dans (C) 1 ou 2.

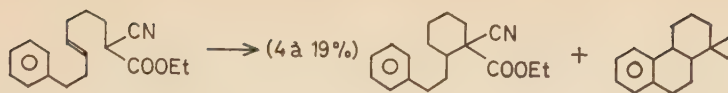
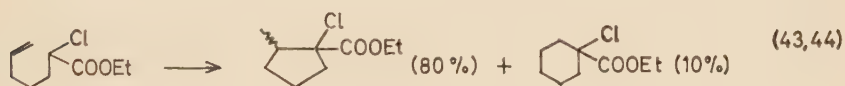
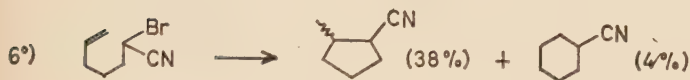
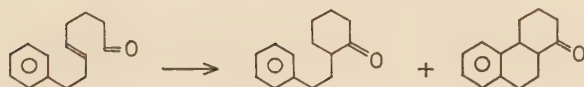


3°

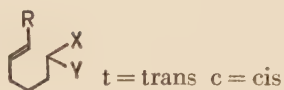


4°



(O) C₅

7° Cyclisation de



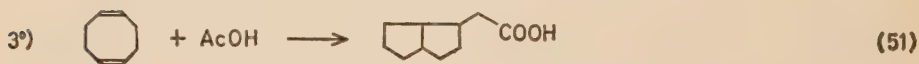
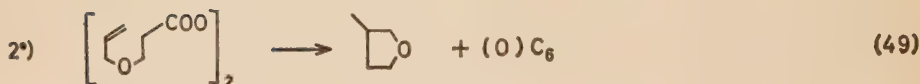
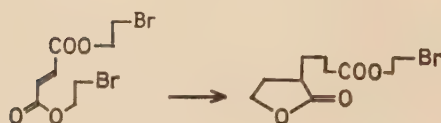
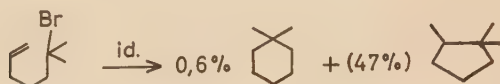
45-46-47

X	Y	R	ρ	C ₆	C ₅
CN	COOEt	H	58	84	16
		Me	90	100	0
CN	CN	H	70	80	20
		Me	50	100	0
COOEt	COOEt	H	55	40	60
		Me	26	65	35
COCH ₃	COOEt	H	33	50	50
		Me	33	50	50
H	CN	H	22	0	100 (65 t + 35 c)
		Me	19	0	100 (66 t + 34 c)
H	COOEt	H	30	43	56 (60 t + 40 c)
		Me	25	0	100 (75 t + 25 c)
H	COCH ₃	H	13	28	72 (70 t + 30 c)
		Me	25	36 (90 t + 10 c)	64 (70 t + 30 c)
H	= 0	H	41	100	0
		Me	54	100	0

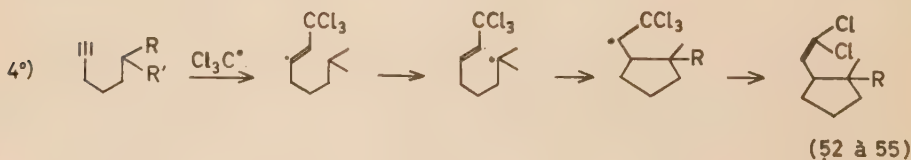


CADOGAN a fait des travaux assez analogues [48].

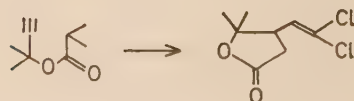
E. DIVERS

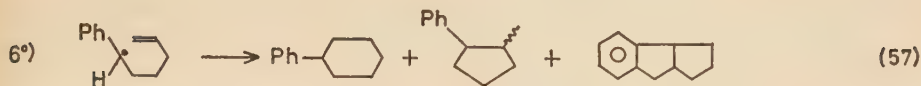
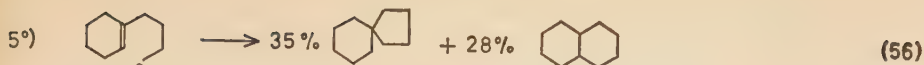


cas très particulier sans grand intérêt pour nous (il existe de nombreux autres cas analogues avec divers réactifs).



de même :





Cet article est particulièrement important pour nous puisque le radical étudié est un de ceux qui font l'objet du présent travail.

De très nombreuses explications ont été proposées, mais ainsi que le signalent d'ailleurs souvent leurs auteurs, elles ont un caractère partiel, pour ne pas dire « de circonstance ». Il semble en fait que le phénomène soit très complexe et que le problème n'étant pas posé dans son intégralité, il ne soit guère possible de le résoudre. Le but de ce travail est plus de montrer que certains paramètres jouent un rôle que d'expliquer leur influence.

Sont donnés pour dominants les paramètres suivants :

1. LA STABILITÉ DU RADICAL FORMÉ.

Ce facteur est jugé en général favorable au C_6 pour deux raisons :

- le radical formé est secondaire;
- le squelette en C_6 est plus stable que celui en C_5 .

Ceci appelle quelques remarques :

— pour le premier point, il semble qu'un radical cyclohexanique soit moins stable qu'un radical isopropylique : il y aurait là un phénomène analogue à « l'I strain »^[58] le radical étant à peu près plan. Il y aurait cependant une différence de l'ordre de 3 à 4 kcal en faveur du radical en C_6 par rapport à celui en C_5 ;

— pour le second point, il faut remarquer que les stabilités sont très voisines, que l'élevation de température en inverse fréquemment l'ordre ($\sim 100^\circ\text{C}$ pour le méthylcyclopentane et le cyclohexane) et que l'influence de divers facteurs est mal connue. En effet, la présence d'un hétéroatome, d'une insaturation intra ou juxta-nucléaire, et de divers substituants en 1-1, 1-2... cis ou trans, peut modifier notablement la stabilité des cycles.

L'hypothèse que cet effet est dominant est en contradiction avec les résultats : A (1 à 6), B (sauf pour 4 et 5 pour la fraction C_6), C (1, 2, 5, 6). Ceci est particulièrement net (ainsi que le remarque l'auteur) pour les deux derniers cas de E 1 où le radical C_6 serait en α d'un ester donc théoriquement assez stable. De même pour D (6 et 7) pour deux raisons : on obtient des fractions plus ou moins notables de C_5 dans de nombreux cas et, si $R = \text{Me}$, le radical en C_5 est stabilisé; or, sauf pour ($X = \text{H}$, $Y = \text{COOEt}$) on observe que l'adjonction d'un méthyle défavorise ou même empêche la formation de C_5 . En tenant compte du fait qu'un certain nombre de cas sont ambigus : stabilité du radical et du squelette jouant en sens opposé : C 2 et 3, D 3 bis; E 3 et 4 qui sont très particuliers et à peu près inexploitable, on voit que cette hypothèse n'explique que quelques cas isolés. En fait elle suppose que la réaction est plus ou moins équilibrée ce qui le plus souvent, n'est pas le cas, ce point sera développé dans la suite. En effet, la stabilité de l'état « final » ne joue un rôle que si la réaction est réversible (contrôle thermodynamique).

2. ENCOMBREMENT DU SITE DE L'ADDITION.

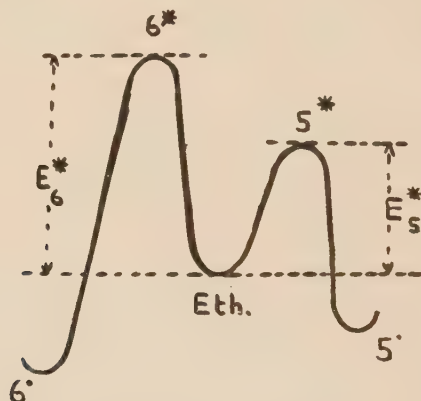
Ce facteur bien que de nature cinétique conduit aux mêmes résultats que le précédent, dans la plupart des cas (attaque en 6 si ce carbone est non substitué).

3. STABILITÉ DU RADICAL OUVERT.

Cet effet peut avoir deux origines :

a. *Thermodynamique* : si le radical ouvert est stable, la cyclisation peut devenir réversible, ce qui est favorable au produit le plus stable c'est-à-dire le cyclohexanique (voir ci-dessous).

b. *Cinétique* : on considère alors que plus le radical est stable, plus il est « sélectif ». En effet, si on suppose que les états de transition 6^* et 5^* , qui permettent de passer du radical ouvert $\text{Eth}^\cdot$ aux radicaux cycliques $6^\cdot$ et $5^\cdot$ ont des énergies constantes, plus $\text{Eth}^\cdot$ sera stable et plus les énergies d'activation seront fortes. Il en résultera qu'une fraction de plus en plus importante des radicaux $\text{Eth}^\cdot$ n'aura plus l'énergie nécessaire pour donner le radical cinétiquement défavorisé ($6^\cdot$ dans la figure jointe).



On aura alors contrôle cinétique total. Très souvent un radical est favorisé, à la fois par la thermodynamique et la cinétique, ici, par contre, on semble être dans le cas de figure indiqué, c'est-à-dire que les contrôles cinétique et thermodynamique conduisent à des produits différents.

Le point de vue *a* indique sans ambiguïté, une dominance du C_6 si le radical ouvert est stable et ne paraît pas intéressant s'il est instable. Le point de vue *b* est sujet à trop d'aléas pour permettre des prédictions.

4. POLARITÉ DES RADICAUX.

Cette théorie peut se résumer dans la règle de KHARASCH (ou anti-MARKOVNIKOV) : un radical a le comportement opposé à celui de l'ion stable correspondant. L'origine de cet effet serait la stabilisation par résonance avec des formes ioniques des états de transition.



La double liaison étant le plus souvent polarisée dans le sens $5 \rightarrow 6$ (plus substituée en 5 qu'en 6), les radicaux attracteurs donneraient du C_6 , les donneurs du C_5 ; dans une certaine mesure les attracteurs devraient fournir des rendements supérieurs. Ceci expliquerait A, B (sauf B 4 toujours aberrant) et E, mais aucun cas C ni les cas D pour $X, Y = 0$ ni l'influence de $R = \text{Me}$.

5. EFFETS STÉRIQUES DANS L'ÉTAT DE TRANSITION.

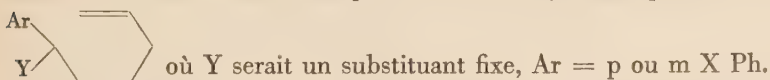
C'est la forme plus raffinée de l'hypothèse 2. Sa discussion est extrêmement difficile, signalons que MAUMY arrive à expliquer par ce moyen nombre de ses résultats. L'influence des substituants en α du radical est aussi rationalisée de cette manière.

6. RÉARRANGEMENT DES RADICAUX.

Cette hypothèse a l'avantage sur les cinq précédentes de pouvoir être vérifiée expérimentalement d'une manière simple et indiscutable. Il suffit en effet de créer des radicaux cycliques dans les conditions de la cyclisation et d'observer ou non la formation de produits correspondants à l'autre taille du cycle. On connaît maintenant un certain nombre de résultats de telles expériences. Avant les essais faits simultanément dans ce laboratoire par MAUMY, MION, MAGDELENAT et nous-mêmes, le réarrangement n'avait été obtenu que dans des cas très particuliers (C_3^0) : système bicyclique plus ou moins tendu et sur le radical cyclohexyle, les températures étant toujours très élevées ($> 250^\circ C$) ce qui crée une certaine incertitude. Dans ce laboratoire, il a été montré avec une certaine généralité que dans des conditions « normales » ($80^\circ C$ en solution par exemple), les réarrangements se produisaient : ceci constitue une partie du travail qui va être exposé. Il est probable que la stabilité du radical ouvert joue un rôle non négligeable dans les possibilités de réouverture, ce point sera discuté en détail dans la suite. Remarquons que seuls, BERSON et coll. ^[28, 29], auraient observé le produit correspondant au radical ouvert à partir des radicaux cycliques, d'ailleurs en très faible quantité ($< 3\%$), la caractérisation du corps étant douteuse d'après l'auteur.

En conclusion, la littérature montre que le problème étudié est très complexe, aucun effet considéré isolément ne permettant d'expliquer tous les cas. L'étude du réarrangement montre clairement et d'une manière indiscutable la variété du phénomène puisqu'on observe aussi bien l'absence totale de réarrangement que l'équilibration totale. Il est certainement nécessaire dans la plupart des cas de faire appel à plusieurs causes.

Le but de notre travail était primitivement l'étude rationnelle de ces différents effets. Pour cela, nous avons prévu d'étudier systématiquement la cyclisation de



L'effet stérique est alors constant, les effets de polarité et de résonance sont séparables d'après les théories d'HAMMETT-TAFT. Malheureusement si $Y = CN$, on n'obtient à peu près exclusivement que du C_6 , ce qui n'est pas favorable et si $Y = H$, l'effet de X est si faible sur le phénomène que les résultats sont inexploitable de ce point de vue.

Aussi, simultanément avec MAUMY, avons-nous étudié le problème du réarrangement des radicaux formés. Le substrat est en effet favorable puisque les radicaux benzyliques sont assez stables, leur ouverture doit donc être facile et, d'autre part, l'obtention du produit ouvert devient envisageable. Nous avons pu montrer les faits suivants :

— pour $Y = H$, $X = H$ ou $pMeO$, le réarrangement se produit pour les deux isomères en C_5 , pas pour celui en C_6 ($X = H$ seul);

— l'isomère cis C_5 se réarrange plus que l'isomère trans C_5 ;

— pour $X = H$, $Y = CN$, une quantité importante de produit ouvert a été mise en évidence. Ceci nous paraît important car c'est la première fois que ce phénomène est observé et c'est une forte indication que le réarrangement se fait bien par réouverture totale du cycle. On peut en effet supposer que le passage d'un cycle à l'autre se fait par migration d'un côté (phénomène inconnu jusqu'à ce

jour) ou par l'intermédiaire d'un radical non classique



bien que cette hypothèse nécessite que l'électron isolé occupe une orbitale antiliante, ce qui est peu favorable.

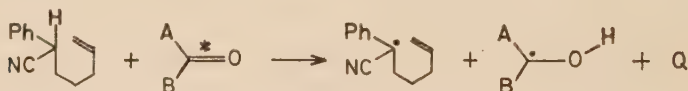
Un autre but de ce travail était l'étude de l'influence de l'initiateur. On sait en effet, dans des cas simples, que les radicaux créés par voie photochimique ou par des radiations, ont un comportement qui varie avec leur mode d'obtention et en particulier, avec l'énergie Q résultant de leur réaction de formation (radical « chaud ») $RX + A^* \rightarrow (AX) + R\cdot + Q$ (voir le 3^e chapitre). Suivant que la liaison $R - X$ est plus ou moins facile à rompre, $A - X$ plus ou moins stable et l'énergie d'excitation de A plus ou moins forte, Q varie dans de notables proportions et il semble que le radical $R\cdot$, formé conserve une partie de Q sous une forme utilisable ($R\cdot^*$). En particulier, plus Q est grand, moins le radical $R\cdot^*$ est sélectif (plus son comportement est aléatoire, indépendant des énergies de transition des réactions possibles).

Nous avons donc étudié la cyclisation de $Y = CN$, $X = H$ seul ou en présence de cétones choisies et de lumière de longueurs d'onde différentes. Les résultats sont les suivants :

— la cyclisation se produit sans cétone si la longueur d'onde ($\lambda < 300$ nm) est suffisante;

— la proportion de C_6 varie notablement avec la cétone et la lumière utilisée (de $\sim 5\%$ à $\sim 90\%$);

— si on fait une estimation grossière de Q ,



la proportion de C_5 semble suivre assez fidèlement les variations de Q (plus Q augmente, plus $\% C_5$ est grand). Il est remarquable que le produit obtenu par cette voie (C_5) ne se forme pratiquement ni par cyclisation radicalaire conventionnelle, ni par réouverture du radical en C_6 obtenu dans cette dernière, et que, d'autre part, ce produit soit thermodynamiquement défavorisé.

BIBLIOGRAPHIE (A)

- [1] *Organic Reactions*, Wiley, New York, 1963, vol. 13, p. 91 et 150.
- [2] M. JULIA. — I.U.P.A.C., *Free Radicals in Solution*, Butterworths, Londres, 1967, p. 167.
- [3] M. JULIA. — *Chem. Engng News*, 1966, 101.
- [4] M. JULIA. — *Rec. chem. Prog.*, 1964, 25, 3.
- [5] K. HEUSLER et J. KALDOVA. — *Angew. Chem.*, 1964, 76, 518.
- [6] M. JULIA, J. M. SURZUR, L. KATZ, F. LE GOFFIC et C. JAMES. — *Bull. Soc. chim.*, 1964, 1106.
- [7] E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL et G. A. MORRISON. — *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1965, p. 189.
- [8] M. JULIA et M. MAUMY. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, 1603.
- [9] G. S. KOLESNIKOV et S. L. DAVIDOVA. — *Russ. chem. Rev.*, 1960, 29, 679.
- [10] S. G. MATSOYAN. — *Ibid.*, 1966, 35, 32.
a. C. ASO, S. USHIO et M. SOGABE. — *Makrom. Chem.*, 1967, 100, 100.
- [11] R. SRINAVISAN. — dans *Advances in Photochemistry*, Interscience, New York, 1963, vol. 1 p. 83.
- [12] J. C. CALVERT et J. N. PITTS. — *Photochemistry*, Wiley, New York, 1967, p. 389.
- [13] C. WALLING, J. H. COOLEY, A. A. PONARAS et E. J. RACAH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1966, 88, 5361.
- [14] J. F. GARST, P. W. AYERS et R. C. LAMB. — *Ibid.*, 4260.
a. J. F. GARST, J. T. BARBAS et F. E. BARTON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 7159.
b. J. F. GARST et F. E. BARTON. — *Tetr. Letters*, 1969, 587.
- [15] R. G. GARWOOD, C. J. SCOTT et B. C. L. WEEDON. — *Chem. Comm.*, 1965, 7, 14.
- [16] C. WALLING et M. S. PEARSON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 5361.
- [17] R. C. LAMB, P. W. AYERS et M. K. TONEY. — *Ibid.*, 1963, 85, 3483.
- [18] J. K. KOCHI et T. W. BETHEA. — *J. org. Chem.*, 1968, 33, 75.
- [19] S. F. REED. — *Ibid.*, 1967, 32, 3675.
- [20] N. O. BRACE. — *Ibid.*, 2711.
- [21] IDEM. — *Ibid.*, 1966, 31, 2879.
- [22] IDEM. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 523.
- [23] W. S. FRIEDLANDER et G. VAN DYKE-TIERS. — Brevet fédéral allemand, 1.098.942, *Chem. Abstr.*, 1962, 56, 5810 c.
- [24] J. I. G. CADOGAN, D. H. HEY et S. H. ONG. — *Chem. and Ind.*, 1964, 753.
- [25] J. I. G. CADOGAN, M. GRUNBAUM, D. H. HEY, A. S. H. ONG et J. T. SHARP. — *Ibid.*, 1968, 422.
- [26] J. P. MONTHEARD. — *C. R. Acad. Sci.*, 1965, 260, 577.
- [27] R. DULOU, Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE et H. DESALBRES. — *Ibid.*, 1964, 258, 603.
- [28] J. A. BERSON, C. J. OLSEN et J. S. WALIA. — *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 5000.
- [29] IDEM. — *Ibid.*, 1962, 84, 3337.
- [30] M. JULIA, J. M. SURZUR et L. KATZ. — *Bull. Soc. chim.*, 1964, 1109.
- [31] L. KATZ. — Thèse, Paris, 1962.
- [32] F. LE GOFFIC. — Thèse 3^e cycle, Paris, 1962.

- [33] IDEM. — Thèse d'État, Paris, 1963.
- [34] M. JULIA, J. M. SURZUR, L. KATZ et F. LE GOFFIC. — *Bull. Soc. chim.*, 1964, 1116.
- [35] M. JULIA, F. LE GOFFIC et L. KATZ. — *Ibid.*, 1122.
- [36] M. JULIA et F. LE GOFFIC. — *Ibid.*, 1129.
- [37] M. JULIA, J. M. SURZUR et L. KATZ. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, 251, 1030.
- [38] M. JULIA et F. LE GOFFIC. — *Bull. Soc. chim.*, 1965, 1555.
- [39] C. JAMES. — Thèse, Paris, 1963.
- [40] J. C. CHOTTARD. — Thèse, Paris, 1967.
- [41] M. JULIA et J. C. CHOTTARD. — *C. R. Acad. Sci.*, 1964, 253, 2653.
- [42] J. C. CHOTTARD et M. JULIA. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, 3700.
- [43] P. DOSTERT. — Thèse, Paris, 1965.
- [44] M. JULIA et P. DOSTERT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1964, 259, 2872.
- [45] M. MAUMY. — Thèse, Paris, 1967.
- [46] M. JULIA et M. MAUMY. — *Bull. Soc. chim.*, 1966, 434.
- [47] M. JULIA, M. MAUMY et L. MION. — *Ibid.*, 1967, 2641.
- [48] J. I. G. GADOGAN, D. H. HEY et S. H. ONG. — *J. chem. Soc.*, 1965, 1932 et 1939.
- [49] R. C. LAMB, J. C. PACIFICI et P. W. AYERS. — *J. org. Chem.*, 1965, 30, 3099.
- [50] R. DOWBENKO. — *Tetrahedron*, 1964, 20, 1843.
- [51] G. PREGAGLIA et G. GREGORIO. — *Chim. Ind. (Milan)*, 1963, 45 (9), 1065; *Chem. Abstr.*, 1963, 59, 12 658 h.
- [52] EL AHMADI, I. HEIBA et R. M. DESSAU. — *J. amer. chem. Soc.*, 1966, 88, 1589.
- [53] R. M. KOPCHIK et J. A. KAMPMEIER. — *Ibid.*, 1967, 89, 2238.
- [54] E. I. HEIBA et R. M. DESSAU. — *Ibid.*, 1967, 89, 3772.
- [55] R. M. KOPCHIK et J. A. KAMPMEIER. — *Ibid.*, 1968, 90, 6733.
- [56] D. L. STRUBLE, A. L. BECKWITH et G. E. GREAM. — *Tetr. Letters*, 1968, 34, 3701.
- [57] H. PINES, N. C. SIH et D. B. ROSENFELD. — *J. org. Chem.*, 1966, 31, 2255.
- [58] Réf. 7, p. 195.
- [59] C. WALLING. — *Free Radicals in Solutions*, Wiley, New York, 1957, p. 158.

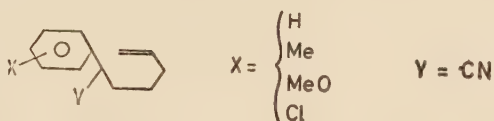
CHAPITRE I

ÉTUDE DES NITRILES

INTRODUCTION

Quand cette étude a été entreprise, la grande majorité des tentatives de mise en évidence de la réversibilité des cyclisations radicalaires s'était soldée par un échec. C'est pourquoi nous nous étions placés a priori dans une optique cinétique (l'exposé qui va suivre). Au fur et à mesure de l'avancement des travaux de MAUMY [1] et des nôtres, nous avons été amenés à considérer que des réarrangements étaient possibles, et l'expérience a montré qu'une partie des résultats obtenus étaient explicables de cette façon; quelquefois, on arrive à un équilibre et alors, bien entendu la thermodynamique permet à elle seule de tout expliquer. Cependant, le cas de l'équilibre paraît particulier, et on doit, le plus souvent, faire appel à la cinétique pour interpréter une bonne partie des faits. C'est pourquoi nous avons choisi d'exposer notre travail dans l'ordre chronologique, bien que, a posteriori, il eût semblé plus logique d'étudier d'abord l'aspect thermodynamique puis, dans la mesure où certains faits restaient sans explication, l'aspect cinétique beaucoup plus complexe et moins indiscutable.

CYCLISATION DE QUELQUES RADICAUX DU TYPE



Notre travail étant très lié à celui de MAUMY [1], il nous faut tout d'abord exposer brièvement les résultats qu'il avait obtenus quand nous avons commencé cette étude.

MAUMY a montré qu'un certain nombre de radicaux du type où A représente un groupe résonnant électroattracteur (CN, Ac, COOEt) et B un groupe de la même famille ou un atome d'hydrogène, se cyclisaient avec d'assez bons rendements en mélanges de produits cyclopentaniques et cyclohexaniques. Les proportions sont fortement variables (0 à 100 % de l'un ou l'autre des squelettes) avec A et B mais, bien que les résultats portent sur une famille homogène et assez nombreuse, leur interprétation est difficile pour les raisons suivantes :

a. Les groupes A et B ont des effets stériques nettement différents; si l'on peut, le plus probablement, les classer dans l'ordre $H < CN < Ac < COOEt$, une estimation chiffrée même grossière de l'encombrement est très difficile;

b. Si CN, Ac et COOEt doivent avoir des effets de polarité et peut-être de résonance assez voisins, il est là aussi, à peu près impossible de fixer avec précision un ordre de stabilité ou d'électroattractivité aux radicaux en α d'un ou de deux de ces groupes. Seule la distinction entre les radicaux où $B = H$ et ceux où $B \neq H$ est facile à faire.

Pour pallier ces inconvénients, nous avons cherché à utiliser la méthode d'HAMMETT-TAFT qui permet d'opérer à effet stérique constant, les effets de polarité et de résonance variant de façon connue et séparément chiffrable [2-8]. On sait qu'il faut alors prendre pour l'un des substituants, des noyaux méta ou paraphénylènes porteurs de groupes variés. Bien que l'application de ces théories soit beaucoup moins fréquente pour les réactions radicalaires que pour les réactions ioniques, la littérature en renferme quelques exemples [9-11]. On peut quelquefois trouver ainsi, de précieuses indications sur la polarité des radicaux ou sur les intermédiaires de réaction [11].

Étant donné la grande analogie chimique existant entre les groupes « maloniques » de MAUMY et le cyanure de benzyle, en particulier l'acidité des hydrogènes centraux il était naturel de choisir $Y = CN$. On pouvait ainsi espérer tirer profit de l'expérience acquise au laboratoire dans les synthèses de produits de départ ou authentiques, et dans la mise en œuvre et le dépouillement des cyclisations elles-mêmes.

Un autre intérêt des radicaux benzyliques, outre leur grande stabilité, est leur polarité variable et peu accentuée; on pouvait donc (et cette possibilité a été effectivement exploitée) inverser la polarité du radical au prix d'une modification relativement faible des effets stériques ($Y = CN \rightarrow Y = H$).

CHOIX DES SUBSTITUANTS

On ne semblait avoir que « l'embarras du choix » JAFFE [4] et PAL'M [5] citent à eux deux plus de 200 substituants (en comptant les isomères méta et para pour 2, puisque leurs effets sont très différents). Cependant, on remarque rapidement que, pour de très nombreuses réactions, seuls quelques groupes ont été utilisés et ceci, semble-t-il, pour des raisons pratiques.

De même, nous avons été très sérieusement limités pour les raisons suivantes :

a. Le substituant doit être « radicalairement inactif » c'est-à-dire ne pas être plus (ou aussi) réactif que le site benzylique : ceci écarte les phénols, les thiophénols, les amines et la majorité des substituants azotés, les vinyles (polymérisables), les groupes à hydrogène (s) très mobile (s) CH_2CN , CH_2Ac , CH_2Ph , etc...

b. Les groupes très polaires $-O^-$, $-NR_3^+$, SO_3^- ... sont également à éliminer, les produits correspondants sont en effet peu solubles dans les hydrocarbures utilisés habituellement comme solvants, et d'autre part, ils peuvent souvent amener une grave ambiguïté sur le mécanisme (radicalaire ou ionique). Enfin et surtout, les mélanges correspondants ne sont pas analysables en C.P.V., les produits étant trop retenus du fait même de leur polarité ou de leur faible volatilité, et quelquefois, thermiquement instables. Or, seule la C.P.V. permet d'analyser quantitativement avec une commodité et une précision acceptables des mélanges aussi complexes (4 isomères plus un produit très voisin). Cette dernière considération conduit également à écarter les substituants « lourds » : NO_2 , Ph etc.

c. Dans la liste assez réduite qui subsiste, il faut encore éviter les substituants dont l'accès est trop difficile (renfermant Ge , Sn , Si ...) ou dont le rôle est mal connu ou trop faible (para F , para SCH_3 ...).

Les synthèses des produits de départ et authentiques posant parfois de réels problèmes, nous avons entrepris très rapidement une étude préliminaire sur les cas les plus favorables. Les premiers résultats s'étant avérés décevants (même paraméthoxy dont l'effet est relativement fort en général ayant donné une variation non significative par rapport à H), nous avons abandonné cette série en cours de route pour chercher un cas plus favorable.

CHOIX DES MODES OPÉRATOIRES

On a toujours opéré à très haute dilution afin d'éviter au maximum les réactions intermoléculaires considérées comme parasites (réactions de « cage », addition du radical du solvant, polymérisation...). S'il s'agit d'une règle générale bien connue, signalons cependant que dans le cas précis des cyclisations radicalaires, l'effet de la dilution a été étudié expérimentalement par MAUMY ^[1] et CADOGAN ^[12] et par le calcul par BUTLER ^[13].

Comme solvants, nous avons choisi des donneurs d'hydrogène moyens couramment utilisés : cyclohexane, décaline, les solvants à hydrogène (s) trop mobile (s) ne conviennent évidemment pas, car ils piègent les radicaux initiateurs dès leur formation. Les très mauvais donneurs sont également défavorables ^[1, 12], probablement parce que les radicaux cyclisés n'y trouvent pas l'hydrogène qui leur manque pour sortir du système (et échapper ainsi aux réactions parasites : duplications etc.).

Nous reviendrons plus en détail sur cette question du solvant dans la partie « Étude du réarrangement des radicaux cycliques » où le problème se posera avec plus d'acuité.

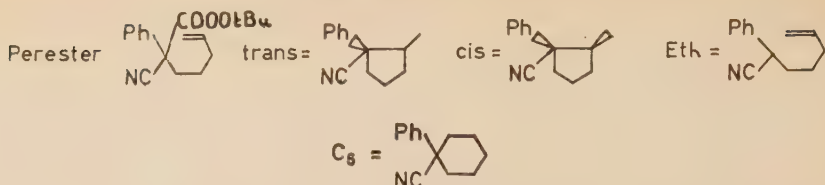
Comme initiateurs nous avons pris les classiques peroxydes de benzoyle ou de tertiobutyle qui permettent d'opérer commodément à 80° et 140°. Nous avons rapidement abandonné le premier qui présente de nombreux inconvénients : il est peu soluble, donne des quantités notables d'acide benzoïque qui doivent être éliminées, sa probabilité d'addition sur la double liaison, ou de substitution du noyau, n'est pas négligeable et, de plus, dans notre cas, le taux de conversion est nettement plus faible qu'avec le peroxyde de tertiobutyle d'emploi plus commode. Il faut remarquer que, dans ces conditions, la majorité des radicaux initiateurs $t\text{BuO}\cdot$, $\text{BzO}\cdot$, $\text{Ph}\cdot$ (?) sont électroattracteurs, ce qui est défavorable à une attaque directe du substrat pour fournir un radical, lui aussi électroattracteur ^[14, 15]. Ce point sera repris au chapitre III où il prendra une certaine importance.

SÉRIE PRÉLIMINAIRE $\text{Y} = \text{CN}$: RÉSULTATS

Ils sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU I

X	SOLVANT	TEMP.	INITIATEUR	TRANS	CIS	Eth	C 6	N°
H	Décaline	140°	Perester	3	2	40	55	1
—	—	—	($t\text{BuO}$) ₂	11	3	2	84	2
—	Cyclohexane	80°	(BzO) ₂	10	4	26	60	3
—	—	140°	($t\text{BuO}$) ₂	6	3	1	90	4
MeO	—	—	—	ε	ε	ε	∞ 100	5
Cl	—	—	—	—	—	—	—	6
Me	—	—	—	—	—	—	—	7



La somme des 4 nitriles isomères a été prise égale à 100%, elle représente suivant les cas, 50 à 60 % du produit de départ mis en œuvre.

DISCUSSION

a. Le résultat sur le perester est donné avec quelques réserves. En effet, ce produit et l'acide correspondant sont très instables. Ils sont en particulier très sensibles aux milieux acides ou basiques et leur décarboxylation se produit notablement dès la température ambiante^[73] (voir partie expérimentale). Il n'est donc pas exclu qu'une partie du produit éthylénique provienne directement de la décomposition de l'acide lors de la synthèse du perester. Cependant, il faut remarquer que le résultat obtenu est cohérent avec ceux de cette partie (peu ou pas de C_5) et de la suivante (possibilité d'obtenir le produit ouvert à partir du radical correspondant).

b. Bien qu'on ait mis mole à mole de peroxyde (donc un excès de 100 %) il reste des traces de produit de départ et même (n° 3) dans un cas, une quantité notable. Il semble donc que la réaction soit difficile et peut-être non en chaîne. Ce dernier point semble être fonction des substituants^[1, 12]. Plutôt que le peroxyde lui-même, nous pensons que la température, 80° pour (n° 3) au lieu de 140°, est en cause; nous y reviendrons au troisième chapitre. Comme la réversibilité est moins accentuée à 80°, ce qui est favorable à la cyclisation (partie « Étude du réarrangement des radicaux cycliques »), c'est l'initiation qui doit mal se faire.

c. Les taux des deux isomères en C_5 sont très faibles, les erreurs relatives sur leur mesure sont prohibitives pour faire des comparaisons de quelque valeur entre les différents cas.

d. Dans la zone des isomères en C.P.V., il n'existe aucun produit non identifié en quantité notable (< 1 %). Ceci est important puisque pour $Y = H$ on va observer une réaction parasite de forte ampleur qui conduit à un produit tricyclique.

e. Le produit cyclohexanique est toujours très majoritaire quels que soient X, le solvant, l'initiateur, la température.

Diverses explications sont possibles :

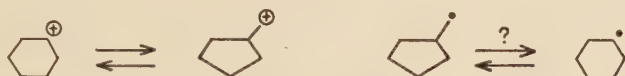
— le caractère électroattracteur du radical ouvert doit favoriser l'attaque en bout de chaîne;

— sa très grande stabilité peut rendre la cyclisation plus ou moins réversible. Ceci est également favorable à C_6 qui est thermodynamiquement plus stable que les autres isomères (partie « Étude du réarrangement des radicaux cycliques »).

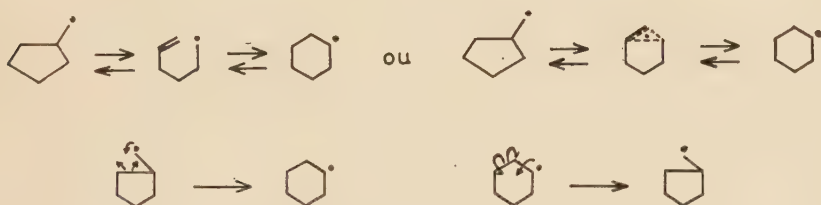
Il est difficile de trancher puisque nous avons testé avec succès ces deux hypothèses. La première (chapitre II) en remplaçant CN par H ce qui inverse la polarité et donne effectivement la prédominance à C_5 . La seconde en montrant (voir ci-dessous) que cette cyclisation était partiellement réversible. Il paraît indispensable afin de discuter plus avant, de faire état des résultats correspondants.

ÉTUDE DU RÉARRANGEMENT DES RADICAUX CYCLIQUES

Ainsi que nous l'avons brièvement indiqué dans l'introduction générale, un certain nombre d'auteurs ont cherché à montrer que les radicaux à squelettes cyclopentaniques et cyclohexaniques pouvaient se réarranger l'un en l'autre [16-21] ainsi qu'il est classique pour les carbocations [22].

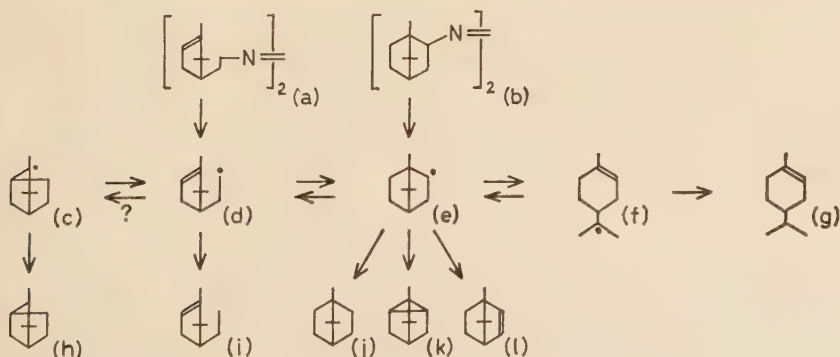


Une question directement liée à celle-ci, mais cependant distincte est de déterminer le mécanisme de ces réarrangements : radical ouvert (inverse de la cyclisation radicalaire), radical non classique (ponté) [A-13] migration d'un côté du cycle, etc.



Dans la plupart des cas, en particulier pour toutes les expériences effectuées à des températures inférieures à 250°, on n'a pas observé, en dehors de ce Laboratoire, de produits correspondants aux éventuels radicaux réarrangés, produit éthylénique ouvert ou produit cyclique transposé.

Par contre, quelques essais à haute température [23-26] (en phase gazeuse pour les deux premiers) ont permis de mettre en évidence de tels produits. Nous développerons uniquement la quatrième référence où la transposition a été observée en phase liquide. On peut résumer les résultats par le schéma ci-dessous :



Il importe de faire les remarques suivantes :

— le réarrangement du radical « cyclopentanique » (c) n'a pas été essayé : il est probable, mais n'a pas été prouvé;

— il y a un grand nombre de produits isomères, il en résulte que le produit éthylénique (*i*) n'a pu être identifié avec certitude aux dires des auteurs, quand on part du radical cyclohexanique (*e*). De toute façon, il ne se formerait qu'en quantité non significative (moins de 2 % de l'ensemble des isomères);

— le système est très particulier puisqu'il est bicyclique et tendu. Aux températures utilisées : 255° et 285°, des pyrolyses sont possibles, le grand nombre d'isomères et certaines ruptures montrent le caractère exceptionnel du système (*e* → *f*).

En résumé, on pouvait donc considérer *qu'en phase liquide aux températures habituelles* (< 200°), les réarrangements de cycles étaient inconnus, les deux termes soulignés ont leur importance car, outre les quelques cas signalés plus haut pour les systèmes cycliques, les réactions que nous allons mettre en évidence sont connues avec une certaine généralité en phase gazeuse à haute température telle par exemple, la réaction inverse de l'addition radicalaire, sur une double liaison éthylénique [27].



A l'appui des affirmations précédentes, on peut citer WALLING [28a] qui estime que les migrations 1-2 de radicaux alcoyles ne se produisent pas aux températures habituelles. Il ajoute que, dans les cas où ce phénomène est signalé, on peut, soit trouver une autre explication, soit penser que le mécanisme est non radicalaire. Par ailleurs [28b], cet auteur pense qu'un intermédiaire cyclique serait de toute façon peu probable (c'est le résultat auquel arrivent par le calcul ZIMMERMAN et ZWEIG [29]). On admet en effet très généralement, qu'un radical ponté par un carbone, n'a que peu de probabilité d'existence, car l'électron célibataire devrait occuper une orbitale d'assez haute énergie (antiliante ou excitée). Des opinions analogues sont émises dans une autre étude bibliographique sur le même sujet par FREIDLIN et coll. [30], qui pensent que de tels réarrangements doivent être tout à fait exceptionnels en phase liquide. Il en est de même de SLAUGH [31, 32] qui, à propos du réarrangement du radical cyclopentène-2-méthyle en radical cyclohexène-3 yle, fait une étude critique des résultats et théories et conclut que le passage :



se fait par la migration d'un groupe vinyle et non alcoyle (c'est-à-dire du côté 2-3 et non du côté 2-6).

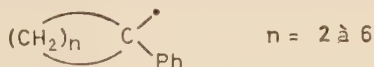
Confronté à un problème analogue WILT [33], ayant observé la transposition radicalaire, du 1-1 diméthylindane en 2 méthyltétraline :



l'interprète comme une migration du phényle (de 2 en 1) et non comme un agrandissement de cycle saturé (migration du côté 2-3 de 2 en 1). Il en est de même pour VITTIMBERGA [34] dans un cas analogue. Cette hypothèse est d'ailleurs de loin la plus vraisemblable puisque les migrations radicalaires 1-2 des aromatiques sont très fréquentes [28, 30]. D'autre part, quand la compétition entre groupes aromatique et alcoyle ne conduit pas au même produit, c'est uniquement la première migration qui est observée [35].



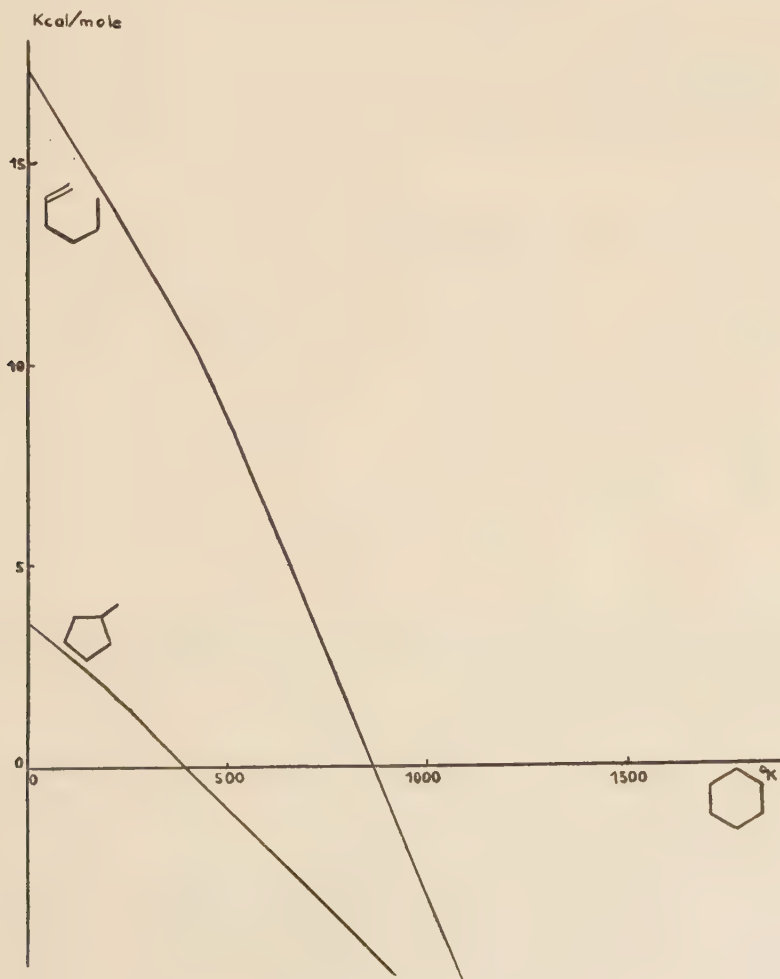
Il se forme, outre le produit normal (le phényl-1-méthyl-1-cyclopentane), du benzylcyclopentane et pas de phénylcyclohexane. Signalons que WILT a étudié cette question sur tous les cycles de 3 à 7 éléments [36].

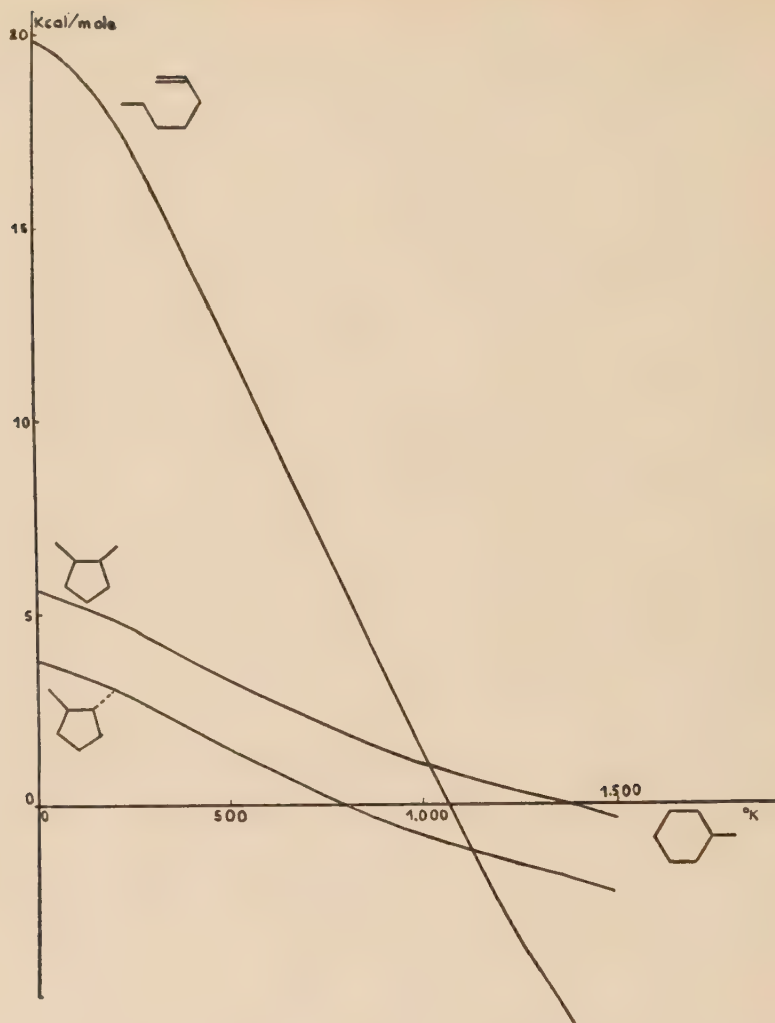


Seuls, les cyclopropane et cyclobutane, fortement tendus s'ouvrent : dans le second cas, on observe divers produits à squelette cyclopentanique. Pour ce sys-

tème tendu, le passage  $\rightarrow$  homologue de celui que nous cherchons à réaliser est connu.

Il semblait donc, quand MAUMY, MION, MAGDELENAT [37] et nous-mêmes, avons tenté nos premiers essais, que les réarrangements ne pouvaient être observés que dans des cas favorables (cycles tendus jusqu'à présent).





La littérature montre que l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer d'éventuels réarrangements est la réversibilité partielle de la cyclisation homolytique.



Les réactions radicalaires se produisant difficilement quand elles sont endothermiques, il fallait examiner la stabilité des divers radicaux en compétition. Si malheureusement, les données thermodynamiques manquent pour nos substrats, on peut les trouver dans des cas plus simples [38, 39]. A = H, B = H ou Me.

Les figures jointes donnent les variations de l'énergie de formation en fonction de la température du cyclohexane, du méthylcyclopentane et de l'hexène-1 d'une part, et du méthylcyclohexane, des 1-2 diméthylcyclopentanes, *cis* et *trans*, et de l'heptène-1 d'autre part. Pour rendre le graphique plus clair, on a porté en ordonnée, non les énergies elles-mêmes, mais les différences entre celles-ci et celles des produits cyclohexaniques isomères plus stables à basse température et pris comme référence.

On voit que :

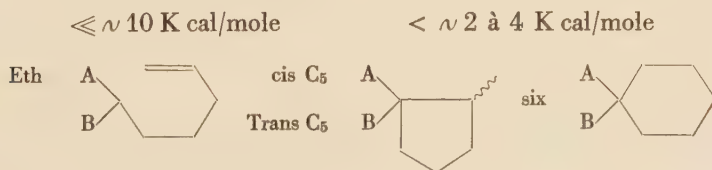
— dans les deux cas, à froid, le produit cyclohexanique est le plus stable, suivi du *trans* cyclopentanique, du *cis* et enfin du produit éthylénique qui est très nettement défavorisé;

— quand la température augmente, les stabilités relatives varient très notablement surtout pour les produits éthyléniques si bien qu'ils se produisent des inversions. Très remarquable à ce sujet est l'inversion cyclohexane-méthylcyclopentane qui se produit dès 120 °C. On constate d'autre part, que les courbes des deux diméthylcyclopentanes restent approximativement parallèles et que la différence qui existe entre eux est de l'ordre de grandeur de celle qu'on observe entre le *trans* diméthylcyclopentane et le méthylcyclohexane. Il nous semble donc, et c'est ce que nous ferons dans la suite, que les deux isomères *cis* et *trans* C₅ doivent être traités comme des produits différents au même titre que s'ils différaient par la taille du cycle.

Nous avons étendu qualitativement ces résultats à nos substrats pour les raisons suivantes :

— les deux graphiques ont des allures analogues, ce qui tend à montrer que ce type de figure possède une certaine généralité. Ceci peut se justifier d'une manière semi-théorique;

— il semble bien établi qu'à froid, l'ordre de stabilité est Eth $\ll$ *cis* < *trans* < six l'ordre de grandeur étant :



[*cis* et *trans* par rapport au groupe le plus encombrant (Ar)]

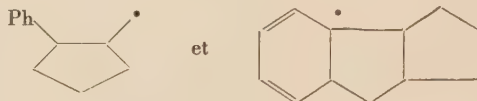
En effet, entre Eth et les produits cycliques on « gagne » une liaison σ aux dépens d'une liaison π et de quelques éclipses. Entre *cis* et *trans*, on gagne uniquement sur l'éclipse des groupes en 1-2. Il est difficile de chiffrer la différence, on peut cependant penser qu'elle est plus forte quand on remplace l'un des deux méthyles par un phényle nettement plus encombrant. Entre *trans* et six, c'est encore sur les éclipses que porte la différence, car on peut admettre que les deux cycles ont des tensions très faibles et que les variations de ce facteur sont négligeables. Les interactions en 1-2 qui sont les plus fortes dans les cycles en C₅ sont plus importantes que celles qui existent entre les groupes en 1-3 des cyclohexanes [A-7].

L'inclinaison des courbes est principalement liée à l'entropie des molécules, donc à la mobilité relative des divers groupes entre eux. Il est alors bien évident qu'une cyclisation réduit considérablement l'ampleur des mouvements possibles.

Un raisonnement analogue montre qu'entre les divers produits cyclisés, ce sont ceux qui possèdent le plus de groupes exocycliques qui sont les plus mobiles; ce sont donc les isomères cyclopentaniques qui seront les plus favorisés par les élévations de température.

On peut considérer alors valablement, semble-t-il, que les pentes des courbes vont être dans l'ordre, quelles que soient A et B : Eth $\gg$ cis $\geq$ trans > six (en valeur absolue car elles sont toujours négatives).

Pour le produit tricyclique ^[A-57] qui n'est d'ailleurs pas un isomère des précédents, nous n'avons aucune donnée numérique. Du point de vue thermodynamique (« statique »), on ne peut que comparer les deux radicaux



qui eux, sont des isomères.

Le bilan peut alors s'établir comme suit :

- gain sur les liaisons ($\pi \rightarrow \sigma$) ~ 12 K cal/mole;
- gain sur la stabilité des radicaux (primaire > cyclohexadiényle) ~ 20 Kcal;
- perte sur la conjugaison du système (aromatique $\rightarrow$ butadiène) ~ 32 Kcal ^[40-42].

Ce qui conduit à penser que la réaction est sinon athermique du moins peu influencée par la température. Du point de vue « dynamique » ce produit est certainement très peu mobile, sa stabilité relative doit donc diminuer quand la température s'élève. Le calcul précédent étant très imprécis et centré autour de 0, nous ne pouvons tirer aucune conclusion pratique « a priori ». De toute façon, la formation de ce produit étant très probablement irréversible, seul l'aspect cinétique est à considérer.

Les entités qui entrent en jeu sont en fait des radicaux, il faut donc tenir compte de la place du site radicalaire.

Les radicaux cyclopentaniques sont primaires et les cyclohexaniques secondaires (si comme c'est le cas pour nous, la double liaison de départ est non substituée). Sauf interactions possibles, mais non prouvées, et de toute façon de faible ampleur, on peut donc prendre comme énergie d'arrachement des hydrogènes correspondants cis· ou trans· : 98 Kcal/mole ^[40, 41] six· : 94 Kcal/mole, les interactions ci-dessus peuvent être de deux sortes, mais toujours dues à la proximité du groupe aryle et du site radicalaire :

— relâchement des interactions stériques 1-2 ou 1-3. L'hydrogène en cause étant en 3 du phényle pour le cyclohexane et porté par un méthyle en 2 pour le cyclopentane;

— complexation. Les radicaux peuvent donner des complexes avec les systèmes riches en électrons (ici aromatique) ce qui augmente leur stabilité.

Ces deux effets jouent dans le même sens, mais doivent être très faibles car :
l'hydrogène est très peu encombrant;

les complexations ne se produisent bien qu'avec des radicaux électroattracteurs.

Pour le radical éthylénique, par contre, les groupes A et B sont évidemment primordiaux. Si $A = B = H$, comme dans la plupart des cas où le réarrangement a été étudié dans la littérature, le radical est primaire. Il en résulte que l'ouverture d'un radical cyclique doit être endothermique de 10 à 15 Kcal/mole (squelette moins stable, radical autant ou moins favorisé) aux températures habituelles.

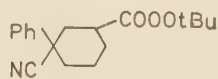
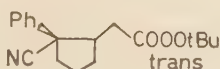
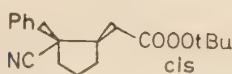
Une telle perte d'énergie est certainement prohibitive, ce qui expliquerait les échecs enregistrés par GORDON [et Coll. ^[24]]. A haute température (600 ou 700 °K) par contre, la différence doit être devenue assez faible pour que l'ouverture se produise (c'est ce qu'on constate). De même, à une température encore plus haute l'observation d'hexène seul (et non de squelette transposé) proviendrait de l'endothermicité de la réaction de cyclisation.

Dans les cas que nous étudions, il va se produire un phénomène analogue, mais d'origine différente. Ici en effet, $A = Ar$ est fortement stabilisant ($Eth \cdot \sim 80$ Kcal/mole) ^[40, 41] la différence d'énergie de formation des squelettes ouverts ou cycliques peut être considérée comme intégralement compensée par la stabilisation par résonance du radical benzylique. Si notre analyse est exacte, on doit pouvoir observer à des températures peu élevées la réouverture et le réarrangement des radicaux cycliques. Dans le cas où $B = CN$, la stabilisation du radical va encore s'accroître, car le nitrile doit être au moins équivalent à un méthyle ^[43] par lui-même et d'autre part, la présence du site radicalaire rend conjugué, deux groupes qui ne l'étaient pas. Malheureusement l'effet stabilisant du nitrile est encore plus mal connu que celui des autres groupes couramment utilisés (de 4 à 12 ^[44] Kcal/mole) et si le radical ouvert ($A = Ph$, $B = CN$) est devenu certainement le plus stable des 4 radicaux isomères possibles, il est difficile de chiffrer la différence. Les résultats de la première partie, (cyclisation à peu près uniquement en C_6) suggèrent que la différence doit être assez faible < 5 Kcal entre $Eth \cdot$ et $C_6 \cdot$, mais probablement prohibitive entre $Eth \cdot$ et $C_5 \cdot \sim 8$ à 10 Kcal/mole.

Nos substrats semblant donc pouvoir conduire à des résultats intéressants, nous avons fait les manipulations correspondantes.

EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS

Nous avons préparé et décomposé dans diverses conditions de température et de solvant, les peresters de tertibutyle correspondants aux radicaux suivants :



Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

On a pris : $cis + trans + Eth + six = 100$
 en fait, ces produits représentent $\sim 55\%$ du produit de départ.
 On voit que :

1. Il se produit des réarrangements de forte amplitude;
2. Il ne se forme que très peu de cis dans tous les cas;
3. Il ne se forme des quantités notables de trans que dans un cas (n° 2);
4. Les quantités de produit ouvert sont importantes dans le benzène;

TABLEAU II

SOLVANT	TEMPÉ- RATURE	PERESTER	TRANS	ETH	CIS	SIX	N°
Décaldine	140°	Cis	1,6	6,8	0,5	91,1	1
—	140°	trans	59,4	4,7	1,8	34,1	2
—	140°	six	~ 3	~ 3	~ 3	91	3
Benzène	140°	Cis	5,4	84,3	ε	10,3	4
—	140°	trans	8,7	50,8	2,6	37,9	5
—	140°	six	2,4	57,5	2,0	38,1	6
Benzène	80°	Cis	6,0	25,5	2,9	65,6	7
—	80°	trans	8,9	35,2	4,0	51,9	8
—	80°	six	0,7	15,5	ε	83,8	9

5. Elles augmentent avec la température;

6. Les effets 4 et 5 sont inversés pour « six » qui est favorisé par la décaldine et une basse température;

7. On n'observe dans la zone des isomères en C.P.V. aucun produit inconnu (qui pourrait correspondre au produit tricyclique, voir chapitre II);

8. Les mélanges obtenus dépendent de l'isomère de départ.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

En reprenant point par point les remarques ci-dessus.

1. L'observation de réarrangements confirme notre analyse.

2. L'absence de cis résulterait également de la stabilité faible qu'on peut lui attribuer.

3. De même pour « trans » : trans[•], bien que plus stable que cis[•] doit l'être encore notablement moins que six[•] et Eth[•]. Le fort pourcentage (n° 2) s'explique aisément par une effet de piégeage, la décaldine (SH) étant un assez bon donneur d'hydrogène, la réaction : trans[•] + SH → trans + S[•] est exothermique.

La différence entre les résultats cis (n° 1) et trans (n° 2) nous paraît cependant anormalement forte (voir la suite).

4. C'est la première fois que des quantités aussi importantes de produit ouvert sont obtenues. Sa formation pose un problème particulièrement épineux, car le radical correspondant doit être extrêmement stable : non seulement, il est conjugué avec deux groupes entre lesquels il établit une communication, ainsi que nous l'avons déjà dit, mais encore, dans le cas du benzène, ce radical électroattracteur peut être complexé, ce qui le rendrait encore plus stable que prévu (par rapport

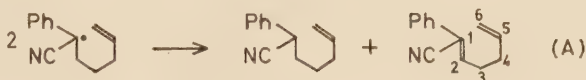
à $B = H$ en particulier, où cet effet ne peut jouer que très faiblement du fait de la polarité défavorable). Remarquons d'ailleurs que dans le benzène, le problème du donneur d'hydrogène se pose dès les radicaux primaires, puisque la réaction :



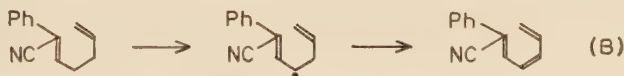
est déjà assez endothermique pour être jugée peu probable.

Deux solutions sont envisageables dans le cas le plus défavorable ($A = \text{Ph}$, $B = \text{CN}$ solvant benzène).

a. Dismutation.



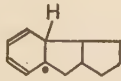
Cette réaction est très classique et doit être considérée. Le produit (A) dont rien ne nous permet expérimentalement d'envisager la présence, a peu de chance d'être observé de toute façon. En effet, ses hydrogènes en 3 sont mobiles (plus qu'allyliques) et le départ de l'hydrogène en 3 entraîne celui de l'hydrogène en 4, qui est alors allylique et en α d'un autre radical et dont l'arrachement est extrêmement facile (formation d'une double liaison qui établit la conjugaison de tout le système).



Le corps (B) styrénique et butadiénique doit polymériser très facilement.

b. Réaromatisation.

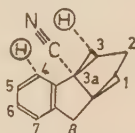
Si $B = H$, on observe d'assez fortes quantités de produit tricyclique dont classi-

quement l'intermédiaire de formation s'écrit  (voir chapitre II). L'hydrogène indiqué doit sa très forte mobilité au fait que son départ permet la réaromatisation du système. Il y a là un donneur d'hydrogène possible. Pour $B = \text{CN}$, on n'a pas la preuve formelle qu'il ne se produit pas de produit tricyclique. On peut cependant remarquer que :

— ainsi qu'il a déjà été dit, il n'existe aucun produit inconnu dans la zone des isomères (or dans les autres cas, ce produit sort juste après l'isomère cyclohexanique en C.P.V.);

— le cis radical qui est le précurseur du produit tricyclique doit être très instable : en effet, on ne retrouve pas d'isomère correspondant même à 80° ou dans la décaline à partir du cis perester. On verra au chapitre III, que même si le squelette cyclopentanique se forme en quantité importante, il n'apparaît pratiquement que sous la forme trans;

— bien que le nitrile ait un encombrement transversal faible, il doit être nettement défavorable à la tricyclisation. En effet, les hydrogènes 4 et 3 (exo) doivent être proches du nitrile en 3 *a* (exo lui aussi).

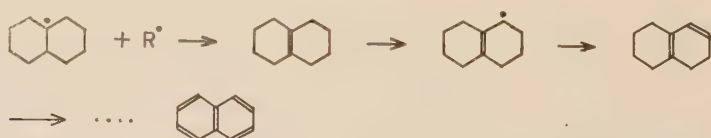


A l'appui de cette hypothèse on peut remarquer que le *cis* acide nitrile présente un phényle multiple en R.M.N. (le produit avec B = H n'a pas cette caractéristique), ce qui peut laisser supposer une interaction entre le nitrile en 3a et l'hydrogène en 4, qui entraverait plus ou moins la libre rotation du phényle. D'autre part (voir partie expérimentale du 2^e chapitre), la nitration du produit avec un hydrogène en 3a et un carbonyle en 8, conduit uniquement au produit nitré en 6. Or, les règles d'orientation (en méta de la cétone et en ortho, para de la chaîne carbonée) prévoient que les positions 4 et 6 sont équivalentes. Il faut donc supposer que le sommet 4 est encombré, même si c'est un hydrogène qui occupe la position 3a. Bien que l'interaction stérique nitro en 4 ↗ hydrogène en 3a soit certainement bien supérieure à celle qui est en jeu ici : hydrogène en 4 ↘ nitrile en 3a, on peut considérer cependant que le produit tricyclique éventuel serait assez défavorisé de ce simple fait.

Il n'est de toute façon pas obligatoire de faire appel au produit tricyclique. En effet, les réactions $t\text{BuO}^\bullet \longrightarrow \text{>C=O} + \text{Me}^\bullet$ et



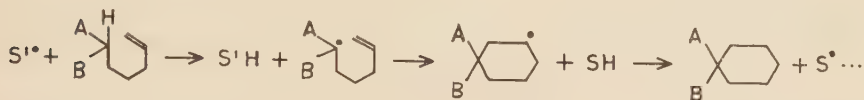
sont classiques et fournissent des radicaux cyclohexadiényles. Dans la décaline, l'explication est plus délicate mais, précisément, on ne trouve que peu de produit ouvert dans ce dernier solvant. On peut envisager :



ou la substitution aromatique d'un des nitriles isomères.

D'autre part, il se forme beaucoup plus d'éthylénique dans le benzène que dans la décaline. Une première partie de l'explication est certainement le caractère mauvais donneur d'hydrogène du benzène qui laisse beaucoup plus de temps aux radicaux cycliques pour évoluer. Cet argument n'est pas « à double tranchant » puisqu'il semble que, de toute façon, la décaline bien que meilleur donneur soit encore incapable de fournir un hydrogène au radical ouvert. On voit même que si certaines hypothèses déjà présentées (complexation du radical électroattracteur ouvert par le benzène, récupération de l'hydrogène aux dépens d'un benzène substitué (*b*) ci-dessus), sont acceptées, le benzène paraît, un peu paradoxalement, plus favorable que la décaline au produit ouvert.

Un autre argument pour expliquer cette différence de comportement résulte de l'observation suivante : les cyclisations radicalaires se font beaucoup mieux dans le cyclohexane que dans le benzène. Ceci est en général interprété (et c'est ce qui nous paraît le plus vraisemblable) de la façon suivante : le benzène est inapte à transmettre la réaction en chaîne suivante :



(SH, S'H : molécules de solvant) alors que le cyclohexane peut réaliser facilement cette opération. Il doit en résulter que, non seulement un radical venant du perester ne peut initier qu'une réaction, mais même qu'un certain nombre d'entre eux doit être perdu (duplication, dismutation, etc.). Dans notre cas, les radicaux décalyles doivent être suffisamment nombreux pour initier la recyclisation d'une bonne partie du produit ouvert. Il faut encore remarquer que MAUMY a montré que la cyclisation était nettement plus rapide en C₅ qu'en C₆. La plupart des auteurs expliquent d'ailleurs la prédominance du produit cyclopentanique (donc du radical correspondant) thermodynamiquement défavorisé par le contrôle cinétique de cette réaction nettement favorable au squelette à 5 éléments. Les raisons de ce phénomène qui tiennent peut-être à l'encombrement de l'état de transition comme le suppose MAUMY pour ses substrats ne sont pas très claires. Si l'on suppose alors, comme on l'a fait au paragraphe 4, que la formation d'éthylénique nécessite la rencontre de deux radicaux, éventualité en principe peu probable, ceci implique que cette réaction est en compétition avec une réaction qui est elle-même, très lente, en l'occurrence la cyclisation en C₆.

5. L'effet de la température est net, mais l'explication n'en est pas évidente. On peut en effet, penser que Eth• est plus stable que chacun des 3 radicaux cycliques au moins à 140°, soit d'après la littérature (voir introduction ci-dessus) soit en remarquant que dans le benzène à 140°, Eth est majoritaire dans les trois cas (nos 4, 5 et 6). Il devrait en résulter d'après la thermodynamique, que Eth• (et par conséquent Eth) devrait diminuer quand la température augmente. Il faut remarquer que les termes enthalpique et entropique jouant en sens inverses, une inversion peut se produire dans l'ordre des stabilités six• > Eth• > trans• (? à 80°).

On peut aussi suggérer que la concentration en radicaux augmentant fortement avec la température, et la formation de Eth exigeant (*vide supra*) le choc de deux radicaux, cette réaction doit être considérablement accélérée (comme le carré de la concentration en radicaux) par l'élévation de la température, le réarrangement étant beaucoup moins sensible à cet effet (voir chapitre II, où l'on constate facilement que l'effet de la température est faible).

6. Comme dans la plupart des cas (sauf deux), on a pratiquement six + Eth = 90 à 95 %, il est aisé de voir que par exemple pour la température, Eth₈₀ < six₈₀ et six₁₄₀ < Eth₁₄₀ entraînent automatiquement : Eth₁₄₀ > Eth₈₀ et six₈₀ > six₁₄₀.

Le problème se ramenant à une compétition Eth ⇌ six, les inversions signalées en 6 sont évidentes.

7. La question du produit tricyclique a été vue au cours de la discussion du point 4.

8. On peut se demander si dans le benzène à 140°, l'équilibre n'est quand même pas atteint. En effet, les valeurs de cis et trans ne semblent pas significativement différentes dans les 3 cas et pour les deux autres produits, il se peut que les différences soient dues uniquement à l'ampleur plus ou moins forte de la réaction de recyclisation : $\text{Eth} + \text{R} \cdot \rightarrow \text{Eth} \cdot \rightarrow \text{six} \cdot$. On ne voit d'ailleurs pas exactement ce qui pourrait causer cet effet : différence des vitesses de décomposition des peresters (certaine entre C₆ et les deux C₅ voir partie expérimentale), différence de réactivité des radicaux, etc.

Il en serait approximativement de même à 80°. Il est important de signaler que si les trans et six peresters donnent dans le benzène respectivement des quantités de trans et six nitriles plus fortes que les deux autres peresters, les différences sont relativement faibles.

On verra (deuxième chapitre) que ce n'est pas toujours le cas. Il faut remarquer la quasi-coïncidence entre les résultats 1 et 3 (pour deux peresters différents) l'écart sur 2 a été discuté ci-dessus.

Signalons, pour finir, que simultanément avec nous, MAUMY, MION et MAG-DELENAT [A-47] ont observé des phénomènes analogues sur d'autres substrats, ce qui tend à prouver que ces réarrangements ont une certaine généralité, si on opère avec des groupes A et B stabilisants. Il y a là un fort argument en faveur d'un mécanisme par réouverture. Comme, pour notre part, nous avons pu isoler le produit ouvert, ce dernier point semble pratiquement acquis. Contrairement à nous dans un cas, MAUMY a obtenu un mélange indépendant du perester de départ, donc probablement un équilibre total. Nous venons de dire que nous n'avons ici que très imparfaitement approché ce cas idéal, les écarts avec l'équilibre étant encore plus grands dans le deuxième chapitre, nous y reviendrons plus en détail, sur cette question.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PHÉNYL-2 HEPTÈNE-6 NITRILE

Le pentène-4 ol-1 a été préparé (60 %) par action de l'oxyde d'éthylène sur la magnésien du chlorure d'allyle [45].

$$\text{Eb} = 135-138^\circ \quad n_D^{20} = 1,4300 \quad \text{litt} [45] \quad \text{Eb} = 134-136^\circ \quad n_D^{25} = 1,4288$$

Le bromo-1 pentène-4 a été obtenu par action de tribromure de phosphore sur l'alcool précédent dans la pyridine à — 25 °C [46].

$$\text{Eb} = 125-128^\circ \quad n_D^{18} = 1,4635 \quad \text{litt} [46] \quad \text{Eb} = 128-130^\circ \quad n_D^{28} = 1,4610$$

Ce produit a été alors utilisé de la façon suivante :

On met en suspension 7,8 g (0,2 M) d'amidure de sodium dans 50 cm³ benzène distillé anhydre, on ajoute assez rapidement en agitant 25,8 g (0,22 M) cyanure de benzyle séché et distillé. Après une demi-heure de contact, on ajoute goutte à goutte, 25,4 g (0,18 M) bromure et laisse sous agitation 3 heures à reflux. Après refroidissement, on neutralise lentement à l'acide chlorhydrique dilué. Après extraction et séchage, le produit est distillé deux fois

$$E_{b0,02} = 105^{\circ} \quad n_D^{22} = 1,5142$$

I.R.	cm ⁻¹ 2220	1645	1420	1310	995	915	760	700
	nitrile	vinyle terminal				phényle monosubstitué		
U.V.	λ nm :	218	247	252	257	264		
	log ε :	2,97	2,41	2,41	2,40	2,28		

R.M.N. : Singulet aromatique : 5 protons à 7,35 ppm - multiplets : 2 protons vinyliques terminaux 4,85 et 5,10 ppm - non terminal 5,6 ppm. (proton benzylique quadruplet type ABX, 3,75 ppm).

Analyse C ₈ H ₇ N :	% calculé	C 84,28	H 8,16	N 7,56
	trouvé	84,38	8,10	7,73

Le plus souvent ce produit contient une impureté (C.P.V.) qu'on pense être le produit de disubstitution. On peut l'éviter en utilisant la variante suivante.

Par condensation du carbonate d'éthyle sur le cyanure de benzyle en présence d'éthylate de sodium on obtient le phényl-cyanacétate d'éthyle [47]. Ce produit traité par un équivalent d'éthylate 2N dans l'alcool absolu est condensé avec le bromure de pentényle (un équivalent ajouté goutte à goutte). On porte 2 heures à reflux, après refroidissement on ajoute un équivalent de soude alcoolique et agite une nuit à température ordinaire. Après avoir chassé l'alcool, on traite comme ci-dessus. Le produit obtenu est unique en C.P.V., le rendement est de 60 %.

PARA MÉTHOXYPHÉNYL-2-HEPTÈNE-6 NITRILE

Ce produit (ainsi que les suivants) a été préparé suivant la première méthode ci-dessus (on laisse 12 heures à reflux au lieu de 3).

Eb _{0,04} = 130-135° n _D ²² = 1,5194							
I.R.	cm ⁻¹ 2210	cf. ci-dessus	1230			830	
	nitrile	vinyle terminal	éther aromatique			para phénylène	
U.V.	λ nm :		228	275	282		
	log ε :		3,88	3,14	3,08		
Analyse C ₉ H ₉ NO :	% calculé	C 78,10	H 7,96	N 6,51	O 7,43		
	trouvé	78,31	7,73	6,67	7,29		

NITRILES CYCLISÉS AUTHENTIQUES

On a utilisé la première méthode décrite ci-dessus en mettant un équivalent de dibromure et 2 équivalents d'amidure de sodium [48] ou 5 équivalents de soude sèche en poudre [49, 50].

Les rendements sont de l'ordre de 40 % pour les produits cyclohexaniques et 70 % pour les produits cyclopentaniques. La proportion des deux isomères en C₅ est non seulement variable d'un substituant à l'autre mais même d'une préparation à l'autre.

ACIDE CYANO-2 PHÉNYL-2 HEPTENE-6 OÏQUE

L'ester éthylique correspondant préparé comme ci-dessus est distillé.

$$E_{b,02} = 128-130^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5040$$

Analyse :	% calculé	C 74,68	H 7,44	O 12,44	N 5,44
	trouvé	74,65	7,41	12,38	5,56

On ajoute à cet ester un équivalent de potasse méthanolique 1 N, après 5 heures d'agitation, on chasse le méthanol, ajoute de l'eau glacée et de l'éther et neutralise très lentement, à l'acide sulfurique dilué. Après extraction au bicarbonate de la phase étherée, on obtient l'acide solide.

F = décomposition dès 20-25° (éther, éther de pétrole).

I.R. : OH d'acide, nitrile : 2260, C = O : 1 725 cm⁻¹.

Vinyle terminal, phényle monosubstitué (voir ci-dessus).

Toutes les opérations précédentes doivent être faites en dessous de 0° et le pH final ajusté, sinon on recueille à peu près uniquement le phényl-2 heptène-6 nitrile comme décrit précédemment.

PERESTERS

L'acide précédent est immédiatement transformé en son perester suivant la méthode de MION [A-47].

A une solution de 1,6 g acide dans 50 cm³ chloroforme anhydre on ajoute lentement en agitant et en maintenant en dessous de — 5°, 1 cm³ triéthylamine distillée puis 0,75 cm³ chloroformiate d'éthyle.

On maintient à — 5° pendant 30 minutes, on ajoute alors 0,01 mole de sel de sodium del'hydroperoxyde de tertiobutyle [57] en suspension dans 20 cm³ chloroforme. On laisse remonter la température de — 5° à 0° et agite encore 1 heure, puis on lave à l'eau glacée jusqu'à pH 7. La solution chloroformique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous vide. Le liquide obtenu est élué rapidement sur une courte colonne de silice et utilisé tel quel.

Par dosage iodométrique [58], le produit titre 70 % en oxygène actif.

I. R.	cm ⁻¹ 2240	1750	1385 1365	voir ci-dessus
	nitrile	C = O perester [59]	t Bu [59]	vinyle terminal phényle monosubstitué

Pour tous les autres acides, y compris ceux du chapitre II, on a employé la méthode générale de BARTLETT, avec des modifications de détail [59]. A 10⁻² mole d'acide dissous dans 20 cm³ benzène anhydre, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 1,2.10⁻² mole de chlorure d'oxalyle. On tiédit, si la réaction ne démarre pas d'elle-même. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on chauffe à 50° jusqu'à disparition de l'acide (disparition de la bande OH, déplacement de la bande C = O en I.R.). Il suffit, en général, d'une heure de contact, sauf pour quelques acides (voir la suite), où un temps de l'ordre de 5 heures est nécessaire.

On chasse alors les produits volatils sous vide. On peut distiller le chlorure d'acide, mais le plus souvent, cela abaisse le rendement de 50 %, quelquefois beaucoup plus.

On ajoute au chlorure d'acide brut ainsi obtenu, 10 cm³ hexane distillé anhydre, puis goutte à goutte en refroidissant et agitant, 1 cm³ pyridine distillée anhydre. Il se forme un précipité jaune-orange qui colle sur les parois. En maintenant la température vers -5°, -10°, on ajoute goutte à goutte, 1,2.10⁻² mole d'hydroperoxyde de tertibutyle distillé (F = 4°) préparé selon MILAS et Coll [60]. On agite à 0°, jusqu'à ce que le précipité précédent devienne incolore et floconneux (complexe chlorure d'acide, pyridine → chlorhydrate de pyridinium). On laisse reposer et on contrôle sur le liquide surnageant, la disparition du chlorure d'acide (nouveau déplacement du CO en IR). Il faut en général 2 heures pour arriver à ce résultat, mais pour les acides déjà signalés ci-dessus, des temps de l'ordre de 24 à 48 heures (à 0°) sont nécessaires.

On jette alors sur glace, on extrait à l'éther, on lave à l'acide sulfurique dilué puis avec une solution de carbonate de sodium (3 fois chaque) et enfin à l'eau jusqu'à neutralité, puis on sèche sur sulfate de sodium la phase étherée. Toutes les opérations sont effectuées à 0°.

Le solvant est chassé sous vide et le liquide restant est maintenu 3 ou 4 h sous 1.10⁻² mm Hg. On obtient ainsi un perester brut assez pur (cristallisation dans les cas où le perester est solide), il présente cependant quelques faibles bandes parasites (OH ou CO) en I.R. Suivant les quantités préparées, le produit est purifié :

— soit par chromatographie sur colonne de silice, avec comme éluant, l'éther de pétrole (plus éventuellement 1 à 2 % Éther);

— soit par C.P.P. (silice PF Merck éluant cyclohexane + 3 % acétate d'éthyle).

Le second procédé donne de meilleurs rendements que le premier (à peu près quantitatif au lieu de 70 % environ).

Le perester ainsi séparé est laissé une journée sous 10⁻² mm Hg à 0°, puis conservé (le moins longtemps possible) à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur.

Si les produits sont solides, ils sont recristallisés dans le mélange Éther-Éther de pétrole. Quand leur stabilité est suffisante, ce qui n'est pas le cas de ceux de la première partie des chapitres I et II, on fait l'analyse élémentaire. Ici, la pureté du perester a été contrôlée par C.C.M., par I.R.^[59] (la région des OH et des CO est très révélatrice) et par dosage de l'oxygène actif par iodométrie. Ce dernier dosage, critiqué par BARTLETT, est effectivement très peu reproductible et semble donner des résultats par défaut. Cependant, il nous a toujours indiqué des taux de perester de l'ordre de 90 %.

DÉCOMPOSITION DES PERESTERS

On a opéré à la dilution de 1 g/100 cm³.

Si la température employée est inférieure ou égale au point d'ébullition du solvant, le perester en solution concentrée est ajouté rapidement au liquide porté à la température voulue. Sinon, le perester est dissous à froid, et chauffé le plus rapidement possible dans un autoclave métallique. Le temps de mise en température est alors de l'ordre de 2 mn. Les expériences du premier type sont faites sous azote, pour les secondes, le vide est fait dans l'autoclave, avant chauffage.

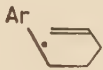
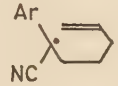
TEMPS DE CHAUFFAGE

Ces temps ont été choisis, en fonction des temps de demi-vie des produits à oxygène actif. On a pris 24 h (6 périodes) à 80° pour le peroxyde de benzoyle, ou

à 140°, pour le peroxyde de tertiobutyle^[61]. Dans le cas des peresters, on a estimé les temps de demi-vie par interpolation, d'après les travaux de BARTLETT et coll. ^[59, 62], qui montrent que le temps de demi-vie (T) diminue d'environ 12 fois, quand la température augmente de 20° et qu'à haute dilution dans le chlorobenzène à 60°, on a pour R COOO t Bu,

R.....	Me•	t Bu•	Ph CH ₂ •	Ph CMe ₂ •
T (mn) ..	500 000	300	1 700	12

On en déduit en supposant la progression géométrique dans la série Me•, Et•, i Pr•, t Bu• et de même Ph CH₂•, Ph CMeH•, Ph CMe₂•, (ceci est logique, puisque la suite des énergies d'arrachement des hydrogènes est en progression arithmétique décroissante),

R					T
T _{60°}	43 200	3 600	150	12	mn
T _{80°}	3 600	300	12	1	—
T _{140°}	120	10	0,5	4.10 ⁻²	s

On a de plus, supposé que l'effet du méthoxy était négligeable, et que celui du nitrile était analogue à celui d'un méthyle, ce qui est certainement approché par défaut.

L'ordre de grandeur, au moins, doit être exact, et montre que le temps de mise en température de l'autoclave est prohibitif, à 140°, dans le cas des radicaux benzyliques (au moins).

Nous nous sommes fixés comme précédemment, des temps de chauffage de l'ordre de 6 T, avec 12 h comme limite inférieure.

CYCLISATION EN PRÉSENCE DE PEROXYDES

La concentration étant toujours de 1 g/100 cm³, on ajoute un équivalent en mole (donc en fait 2 équivalents) de peroxyde, et on traite comme ci-dessus.

Le peroxyde de tertiobutyle est mis en totalité à froid, au début, le peroxyde de benzoyle est ajouté par petites portions, toutes les 3 ou 4 h.

SOLVANTS

Les solvants sont distillés et anhydres. Les hydrocarbures saturés ont été soigneusement lavés à l'acide sulfurique, pour éliminer les aromatiques et surtout, les éthyléniques (voir chapitre III).

OBTENTION DES RÉSULTATS

La plus grande partie du solvant est chassée. Le résidu (extrait au bicarbonate pour éliminer l'acide benzoïque, puis séché dans le cas du peroxyde de benzoyle) est distillé. On ne conserve que la fraction, dont le point d'ébullition est dans le domaine de ceux des produits de départ, ou des produits authentiques.

S'il se produit une cristallisation, on ajoute de l'éther jusqu'à dissolution. Le liquide est alors analysé par C.P.V.

Nous avons vérifié sur toutes les colonnes utilisables, à notre disposition (de 7 pour les moins volatils, à 15 pour les plus légers), l'exaltation des pics, obtenus par les authentiques correspondants. Sur un certain nombre de colonnes, cette opération est de peu de valeur, puisque les produits sont mal séparés. Les analyses ont été faites, sur la (ou si possible, les) colonne qui donne la meilleure séparation /QF₁, et plus rarement DEGS pour les nitriles, DEGS et LAC 446 pour les autres produits.

Les quantités mises en œuvre étant faibles, la dilution élevée et les corps parasites multiples, les quantités ont été estimées par la méthode de l'étalon interne. Comme nous connaissions (chapitre III) les temps de rétention de nombreuses cétones sur ces colonnes, nous nous sommes servis au mieux de ces produits comme référence, suivant les places libres des chromatogrammes.

Les produits intéressants étant des isomères, les coefficients de réponse sont très proches, comme il arrive souvent en pareil cas, tant sur catharomètre, qu'au détecteur à ionisation de flamme. On n'a tenu compte des différences, que si elles dépassaient 10 %.

Les quantités sont évaluées par triangulation. Les calculs ont été faits à la règle. On a donné le chiffre trouvé brut, il est probablement inutile de dire que sa précision est illusoire.

En pratique, on peut admettre les conventions suivantes :

- chiffre < 5 % : la valeur est purement indicative. Le produit existe dans le mélange, mais en quantité non significative;
- entre 5 et 10 à 15 % : il y a une forte erreur relative, sur la valeur indiquée (1 ou 2 % en valeur absolue);
- au-delà de 15 % : l'erreur relative doit être ≤ 5 %.

ACIDES CYANO-2, PHENYL-2 CYCLOPENTYL ACÉTIQUES CIS ET TRANS

ACIDE DIBROMO 3-6 HEXANOÏQUE (5) [fig. *in fine*]

Cet acide est préparé selon PELIZZONI et JOMMI [63].

L'alcool tétrahydrofurfurylique (1) est transformé en son méthane sulfonate, par traitement au chlorure de l'acide méthane sulfonique dans la pyridine à 0°^[64] (90 % brut). Le méthane sulfonate (2) (0,8 mole), est traité par le cyanure de sodium en excès (1 mole), dans 100 cm³ diméthylformamide et 250 cm³ eau, en présence d'1 g iodure de potassium, 10 h à 95°.

On chasse sous vide le maximum de solvant, filtre le précipité formé, le lave au chloroforme, extrait au chloroforme et recueille la fraction (136 g) Eb₂₀ = 60 — 110°^[64], qui se compose de nitrile (3) et de diméthylformamide. Le nitrile

brut est saponifié par 4 équivalents de potasse 4 N, dans l'alcool à 80 %. Après traitement habituel, on recueille par distillation l'acide tétrahydrofurfurylacétique (15 %).

	$Eb_{0,1} = 100-102^{\circ}$	$n_D^{20} = 1,4595$
litt ⁶⁵	$Eb_{11} = 140-145^{\circ}$	$n_D^{20} = 1,4589$

7,2 g de cet acide sont traités par 65 cm³ acide bromhydrique à 48 %, et 65 cm³ acide acétique, 7 h à 100°. Le dibromoacide brut (11,4 g) est purifié par extraction au bicarbonate, puis estérifié au diazométhane.

L'ester méthylique obtenu (7,4 g), dissous avec 2,94 g cyanure de benzyle dans 25 cm³ éther sec, est ajouté goutte à goutte, dans une solution d'amidure de sodium, dans 120 cm³ ammoniac liquide (préparé, grâce à 1,72 g sodium et quelques cristaux de nitrate ferrique) [66, 67]. Après 2 h à reflux de l'ammoniac, on neutralise au chlorure d'ammonium et recueille séparément par extraction à l'éther, une phase neutre et une phase acide (soluble dans l'ammoniaque). La phase neutre (un mélange d'ester et d'amide) est saponifiée à froid, par environ un équivalent de potasse alcoolique. L'acide ainsi obtenu est joint à la phase acide précédente, et l'ensemble est purifié par extraction au bicarbonate (3,5 g).

Cet acide brut ne cristallisant pas a été estérifié au diazométhane et l'ester distillé. La fraction $Eb_{0,01} = 140-160^{\circ}$ (1,76 g) retenue est constituée de 3 produits principaux, d'après la C.P.V. (QF₁ 220 °C). Après saponification par la potasse alcoolique à froid, l'acide (qui ne cristallise toujours pas) est élué au chlorure de méthylène, sur colonne de silice. Cette opération permet d'isoler 3 fractions : 2 acides F = 112° et F = 98° (après recristallisation, dans le mélange éther-éther de pétrole) et une fraction intermédiaire qui, jointe aux eaux mères de recristallisation, pourra, grâce à une C.P.P. sur silice, par le mélange benzène (45 cm³) acide acétique (4 cm³) méthanol (2 cm³), être séparée en ses deux constituants principaux. On obtient ainsi 200 mg du premier acide, et 340 mg du second. Quelques cristaux de chaque ont été estérifiés au diazométhane, afin de vérifier en C.P.V. que ces deux acides sont uniques (en particulier qu'ils ne contiennent pas l'un de l'autre).

Au premier, a été attribué la structure cis par rapport au phényle, au second, la structure trans pour les raisons suivantes :

a. L'isomère « trans » donne par décomposition, dans la décaline, un produit cyclopentanique en assez grande quantité, alors que l'isomère cis est à peu près totalement réarrangé.

b. Les spectres de R.M.N. présentent des analogies frappantes avec ceux des



acides :

dont la structure est connue dans la littérature.

c. D'une manière absolue, le massif aromatique (5 protons) en R.M.N., qui est simple (singulet) pour l'isomère « trans », devient complexe pour le cis.

Il est probable que ce phénomène soit dû au blocage du phényle, par les groupes nitrile et acide. La rotation du phényle étant gênée ou empêchée, les hydrogènes ne seraient plus équivalents; on peut aussi supposer la formation d'un complexe, entre le phényle et l'acide : de telles interactions, entre un phényle et un groupe insaturé en 4-5, sont connues et visibles en R.M.N. [68].

d. De même, toujours en R.M.N., le massif des 9 protons CH, CH₂, qui est trop complexe pour être totalement interprété, présente deux aspects différents. Pour l'isomère « cis », il est beaucoup plus ramassé ($\delta < 2,9$ ppm) que pour le « trans » ($\delta < 3,2$ ppm). Nous interprétons ceci de la façon suivante : les 2 protons en α du carboxyle sont à leur place normale dans l'acide trans, c'est-à-dire déplacés vers les champs faibles (ce déplacement est peut-être légèrement fort, du fait de la place du groupe, par rapport au nitrile dont l'effet est opposé à celui du phényle); pour l'isomère cis par contre, ces protons, étant dans le « cône de blindage » du phényle (et sortant de la zone d'influence du nitrile) qui cause un déplacement vers les champs forts, sont ramenés sur les protons cyclopentaniques.

e. On va voir ci-dessous que l'isomère « cis » donne difficilement le chlorure d'acide et le perester. Ceci semble indiquer que l'acide est encombré ou complexé, ce qui ne peut se produire que s'il est en cis, par rapport au phényle.
cis F = 112°

Analyse C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ : % calculé	C 73,34	H 6,59	N 6,11	O 13,96
trouvé	73,09	6,44	5,99	13,82

trans F = 98°.

Analyse	<i>id.</i>	: % calculé	<i>id.</i>	
		trouvé	73,81	6,64 6,16 13,39

PERESTERS

On a utilisé la méthode générale. Les deux étapes sont beaucoup plus lentes pour l'isomère cis que pour le trans; formation de chlorure d'acide : 6 h au lieu de 2 h, formation du perester : 36 h au lieu de 3 h.

Les produits bruts sont purifiés par C.P.P. (silice, éluant cyclohexane + 2 % acétate d'éthyle) et recristallisés 2 fois (éther, éther de pétrole). Les cristaux ont des aspects nettement différents : pour le « trans » ils sont très fins et très légers, pour le « cis », ils présentent un aspect normal (cristaux bien formés).

cis F = 56°

Analyse C ₁₈ H ₂₃ NO ₃ : % calculé	C 71,73	H 7,69	N 4,65	O 15,93
trouvé	71,57	7,83	4,58	16,22

trans F = 85-86°

Analyse C ₁₈ H ₂₃ NO ₃ : % calculé	(voir ci-dessus)			
trouvé	71,48	7,79	4,69	16,04

ACIDE CYANO - 3 PHÉNYL - 3 CYCLOHEXANE CARBOXYLIQUE

ACIDE BROMO - 5, BROMOMÉTHYL - 2 PENTANOÏQUE (5) [fig. *in fine*]

Par traitement au chlorure de thionyle, l'alcool tétrahydrofurfurylique est transformé en chlorure de tétrahydrofurfuryle [69] (2). Ce produit, par ouverture au sodium, fournit le pentyne-4 ol-1 [70] qui est transformé en son bromure, suivant la même méthode que le pentène-4 ol-1 (*vide supra*).

On obtient ainsi 4,45 g (35 %) de bromo-1 pentyne-4 (3)

$$\text{Eb}_{100} = 81-82^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,4785 \quad \text{litt.}^{[71]} \quad \text{Eb}_{100} = 82^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{13} = 1,4803$$

Ce produit est traité au nickel carbonyle, selon JONES^[72] et coll. Les phases acide et neutre sont distillées, donnant 5,9 g acide (10 %) :

$$\text{Eb}_{0,1} = 113^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5030 \quad \text{litt.}^{[72]} \quad \text{Eb}_{0,05} = 85^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5047$$

et 9,2 g ester éthylique (14 %) :

$$\text{Eb}_{0,1} = 86^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,4748 \quad \text{litt.}^{[72]} \quad \text{Eb}_{0,02} = 53^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{21} = 1,4751$$

Ces deux produits sont traités séparément par l'acide bromhydrique sec, dans l'acide acétique, suivant MAUMY^[1], ce qui donne 9,2 g (93 %) acide brut et 10,9 g (88 %) ester brut.

Par la méthode décrite précédemment, on condense l'ester et l'acide, sur le cyanure de benzyle, dans l'ammoniac liquide, en présence respectivement de 2 et 3 équivalents d'amidure de sodium. Les rendements en produits bruts sont plus élevés pour l'ester. Les phases neutres sont saponifiées à froid, par la potasse alcoolique et toutes les phases acides rassemblées. L'acide cristallise; après deux recristallisations dans le benzène, on obtient 1,25 g acide.

F = 158°.

R.M.N. : le spectre montre un massif phényle complexe, alors que le produit correspondant sans nitrile ne présente qu'un singulet. Là aussi, ce phénomène est interprété comme une interaction des groupes en 1-3, et, comme ci-dessus, le chlorure d'acide et le perester sont difficiles à faire.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2$: % calculé	C 73,34	H 6,59	N 6,11	O 13,96
trouvé	73,25	6,38	6,28	14,09

PERESTER

Fait selon la méthode habituelle, seuls les temps sont modifiés (6 h pour le chlorure d'acide, 16 h pour le perester).

F = 67°

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: % calculé	C 71,73	H 7,69	N 4,65	O 15,93
trouvé	71,49	7,81	4,57	16,13

PHÉNYL-2 HEPTÈNE-6 NITRILE (de réouverture)

Ce corps a été séparé par 2 C.P.P. successives, sur silice, éluant cyclohexane + 2 % acétate d'éthyle.

Le produit obtenu, légèrement souillé de produit cyclohexanique (C.P.V.), a un spectre I.R. superposable à celui de l'authentique, en particulier en ce qui concerne les 4 bandes très caractéristiques du vinyle terminal.

$$915 \text{ cm}^{-1} \quad 990 \text{ cm}^{-1} \quad 1\,420 \text{ cm}^{-1} \quad 1\,645 \text{ cm}^{-1}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. MAUMY. — Thèse, Paris, 1967.
- [2] L. P. HAMMET. — *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1940.
- [3] R. W. TAFT dans NEWMAN. — *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956.
- [4] H. H. JAFFE. — *Chem. Rev.*, 1953, 53, 191.
- [5] V. A. PAL'M. — *Russ. chem. Rev.*, 1961, 30, 471.
- [6] P. R. WELLS. — *Chem. Rev.*, 1968, 63, 171.
- [7] J. HINE. — *Physical Organic Chemistry*, 2^e éd., Mc Graw-Hill, New York, 1962.
- [8] H. VAN BEKKUM, P. E. VERKADE et B. M. WEPSTER. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1959, 78, 815.
- [9] M. M. MARTIN et G. J. GLEICHER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 233 et réf. cit.
- [10] J. A. HOWARD et K. U. INGOLD. — *Canad. J. Chem.*, 1963, 41, 1744 et réf. cit.
- [11] P. D. BARTLETT et C. RÜCHARDT. — *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 1756.
- [12] J. I. G. CADOGAN, D. H. HEY et S. H. ONG. — *J. chem. Soc.*, 1965, 1932 et 1939.
- [13] G. B. BUTLER et M. A. RAYMOND. — *J. Poly. Sci.*, 1965, part. A, vol. 3, 3413.
- [14] A. P. STEFANI et M. SZWARC. — *J. amer. chem. Soc.*, 1962, 84, 3661.
- [15] E. S. HUYSER et K. L. JOHNSON. — *J. org. Chem.*, 1968, 33, 3972.
- [16] A 13.
- [17] A 15.
- [18] A 17.
- [19] F. H. SEUBOLD. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, 76, 3732.
- [20] A 14.
- [21] A 18.
- [22] P. D. BARTLETT, W. D. CLOSSON et T. J. CODGELL. — *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 1308.
- [23] S. ARAI, S. SATO et S. SHIDA. — *J. chem. Phys.*, 1960, 33, 1277.
- [24] A. R. GORDON et S. R. SMITH. — *J. phys. Chem.*, 1962, 66, 521.
- [25] N. G. KUNDU et A. J. SISTI. — *J. org. Chem.*, 1969, 34, 229.
- [26] J. A. BERSON, C. J. OLSEN et J. S. WALIA. — *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 5000 et 1962; 84, 3337.
- [27] J. A. KERR et A. C. LLOYD. — *Quart. Rev.*, 1968, 22, 549.
- [28] C. WALLING dans P. DE MAYO. — *Molecular Rearrangements*, Interscience, New York, 1963 : a. p. 416; b. p. 427.
- [29] H. E. ZIMMERMAN et A. ZWEIG. — *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 1196.
- [30] R. Kh. FREIDLINA, V. N. KOST et M. Ya. KHORLINA. — *Russ. chem. Rev.*, 1962, 31, 1.
- [31] L. H. SLAUGH, E. F. MAGOON et V. P. GUINN. — *J. org. Chem.*, 1963, 28, 2643, et réf. cit.
- [32] L. H. SLAUGH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 1522 et réf. cit.
- [33] J. W. WILT et C. A. SCHNEIDER. — *J. org. Chem.*, 1961, 26, 4196.
- [34] B. M. VITTIMBERGA. — *Tetr. Letters*, 1965, 28, 2383.
- [35] J. W. WILT et H. PHILIP. — *J. org. Chem.*, 1960, 25, 891.
- [36] J. W. WILT, L. L. MARAVETZ et J. F. ZAWADZKI. — *Ibid.*, 1966, 31, 3018.
- [37] A 47.
- [38] M. B. EPSTEIN, G. M. BARROW, K. S. PITZER et F. D. ROSSINI. — *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1949, 43, 245.
- [39] F. D. ROSSINI, K. S. PITZER, W. J. TAYLOR, J. P. EBERT, J. E. KILPATRICK, C. W. BECKETT, M. G. WILLIAMS et H. G. WERNER. — *Selected values of properties of hydrocarbons*, U. S. Government printing Office, Washington, 1947, p. 364-366.
- [40] J. G. CALVERT et J. N. PITTS. — *Photochemistry*, Wiley, New York, 1967, p. 824.
- [41] C. WALLING. — *Free Radicals in Solutions*, Wiley, New York, 1957.
- [42] L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell-Univ. Ithaca, 1960, 3^e éd.

- [43] MAUMY. — Thèse, Paris, 1967.
- [44] M. HUNT, J. A. KERR et A. F. TROTMAN-DICKENSON. — *J. chem. Soc.*, 1965, 5074.
- [45] M. P. DREYFUSS. — *J. org. Chem.*, 1963, 28, 3269.
- [46] F. B. LAForge, N. GREEN et W. A. GERSDORFF. — *J. amer. chem. Soc.*, 1948, 70, 3707.
- [47] *Organic Syntheses*, Coll. vol. IV, 1963, 461.
- [48] A. W. WESTON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1948, 68, 2345.
- [49] R. DAHLBOM et R. MOLLBERG. — *Acta chem. Scand.*, 1962, 16, 655.
- [50] A. L. MNDZHOYAN, G. L. PAPAYAN et M. A. BAGOYAN. — *Isv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Khim. Nauki*, 1953, 16 (4), 359; *Chem. Abstr.*, 1964, 60, 11933 e.
- [51] R. V. CHRISTIAN, H. D. BROWN et R. M. HIXON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 1961.
- [52] R. F. NYSTROM et W. G. BROWN. — *Ibid.*, 1948, 70, 3739.
- [53] E. HANSCHKE. — *Chem. Ber.*, 1955, 88, 1048.
- [54] G. SATZINGER. — *Ann. Chem.*, 1960, 638, 159.
- [55] Brevet néerlandais Neth. Appl. 6.401.484, *Chem. Abstr.*, 1965, 62, 9073 g.
- [56] C. H. TILFORD, M. G. VAN CAMPEN et R. S. SHELTON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 2902.
- [57] L. A. SINGER et N. P. KONG. — *J. amer. chem. Soc.*, 1966, 88, 5213.
- [58] C. GARDNER-SWAIN, W. H. STOCKMAYER et J.-T. CLARKE. — *Ibid.*, 1950, 72, 5426.
- [59] P. D. BARTLETT et R. R. HIATT. — *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 1398, et onze autres articles, *Ibid.*; le n° XII : *Ibid.*, 1966, 88, 3294.
- [60] N. A. MILAS et D. M. SURGENOR. — *Ibid.*, 1946, 68, 205.
- [61] C. WALLING. — *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York, 1957, p. 469.
- [62] P. D. BARTLETT et R. E. PINCOCK. — *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 1769.
- [63] F. PELIZZONI et G. JOMMI. — *Ann. Chim. (Rome)*, 1959, 49, 1461; *Chem. Abstr.*, 1960, 54, 13009 f.
- [64] M. ZIEFF, H. G. FLETCHER et H. R. KIRSHEN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1946, 68, 2743.
- [65] P. M. FREARSON, D. G. HARDY et E. S. STERN. — *J. chem. Soc.*, 1960, 2103.
- [66] *Organic Syntheses*, Coll. vol. III, 1955, 219.
- [67] I 56.
- [68] R. M. MARTIN et G. J. GLEICHER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 238.
- [69] *Organic Syntheses*, Coll. vol. III, 1955, 698.
- [70] *Organic Syntheses*, Coll. vol. IV, 1963, 755.
- [71] G. EGLINTON et M. C. WHITING. — *J. chem. Soc.*, 1950, 3650.
- [72] E. R. H. JONES, T. Y. SHEN et M. C. WHITING. — *Ibid.*, 1951, 763.
- [73] F. KRAMER et W. KAMPE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 1115.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES CARBURES

ÉTUDE DE LA CYCLISATION DU PHÉNYL-6-HEXÈNE-1 ET DE SON HOMOLOGUE PARAMÉTHOXYLÉ

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le précédent chapitre que le cas $B = CN$ n'était pas favorable à l'étude de la compétition $C_5 \rightleftharpoons C_6$ puisque les quantités d'isomères cyclopentaniques obtenues par cyclisation étaient peu significatives. L'étude des réarrangements montre que la compétition se fait beaucoup plus entre produits ouverts (Eth) et cyclohexanique qu'entre les deux tailles de cycles.

On pouvait raisonnablement espérer pallier cet inconvénient en inversant la polarité du radical et en diminuant sa stabilité : ceci pouvait se faire en prenant $B = H$ (la cyclisation du phényl-6-hexène-1 par PINES ^[1-57] n'avait pas encore été publiée).

Ici, contrairement à la plupart des cas étudiés au laboratoire, un problème de création du radical va se poser. Nous avons utilisé les méthodes suivantes.

A. MÉTHODE DIRECTE

Elle consiste à opérer comme dans le premier chapitre. Ici, les résultats sont très mauvais comme le constatent PINES et KAPLAN ^[1] dans un cas analogue : les taux de conversion sont faibles pour des quantités raisonnables de peroxydes, les rendements également, les produits parasites sont très nombreux et gênent considérablement l'analyse, en particulier le produit de départ a une prédominance « écrasante » pour les autres pics en C.P.V. Cet essai dont le résultat n'est pas significativement différent de celui de PINES puisque nos conditions sont différentes : solvant, concentration, température, sauf pour le rendement qui est plus fort (près de 10 %) est encourageant en ce sens qu'on obtient bien un mélange C_5 - C_6 .

Les faibles rendements et taux de conversion peuvent s'expliquer par l'addition du solvant et la formation de dimères, nettement mises en évidence par KAPLAN et aussi nous semble-t-il par le fait que le site benzylique n'est pas très favorable. Cette hypothèse sera confirmée par la suite : si le radical benzylique est effectivement créé, on ne retrouve pas de produit de départ et le rendement en produit de cyclisation est nettement meilleur. On peut invoquer deux raisons :

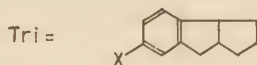
Si le radical du solvant sert bien d'intermédiaire entre l'initiateur et le produit à cycliser comme on le suppose généralement et comme l'a montré DOSTERT ^[A-43] dans un cas analogue (cette hypothèse est raisonnable puisque la réaction correspondante est exothermique et la dilution très forte; c'est à peu près la seule possible si la réaction est en chaîne^[2]) ce radical est électrodonneur ce qui est défavorable à l'attaque de l'hydrogène benzylique. D'autre part, bien qu'il existe une certaine incohérence dans la littérature la très grande majorité des auteurs admettent que les hydrogènes allyliques (en 4) sont beaucoup plus mobiles et réactifs que les hydrogènes benzyliques ^[3].

Il nous a donc semblé qu'il fallait utiliser une méthode non équivoque sur le site radicalaire, il en existe un certain nombre (voir l'introduction générale) parmi lesquelles nous avons choisi celles qui partent de l'acide correspondant.

- le mécanisme cyclique n'est pas à craindre;
 - leur stabilité est suffisante pour qu'on puisse les utiliser à des températures où le produit de cage n'est plus prédominant (pour plus de détails voir la suite).
- Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU I

X	Solvant	Température	Trans C ₆	Cis C ₅	C ₆	Tri	R %	N°
H	Cyclohexane	80°	70,5	9,9	10,6	9,0	50	1
MeO	—	80°	34,0	6,8	15,2	44,0	20	2
H	—	140°	68,8	9,7	12,0	9,5	40	3
H	Benzène	80°	32,1	5,7	14,9	47,3	40	4
H	—	140°	34,2	2,8	14,2	48,8	30	5



On a pris : trans + cis + C₆ + tri = 100 %.

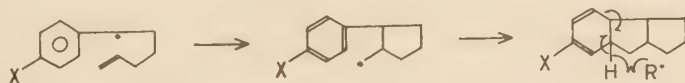
La température de 140° est simplement indicative (voir partie expérimentale).

R = rendement.

On va voir dans la partie « Réarrangement des radicaux » qu'il se produit des réarrangements comme dans le premier chapitre. Ici, cependant six et tri ne se réarrangent pas et « trans » assez peu dans le cyclohexane. Certains points peuvent donc être discutés dès maintenant en particulier l'aspect cinétique qui diffère lors de l'ouverture et de la fermeture des radicaux.

DISCUSSION

Si on compare les essais 1 et 2, l'élément le plus marquant dans le cas où X = MeO, est la très forte proportion de produit tricyclique qui se forme suivant la suite de réactions :



Ce point n'était pas totalement inattendu, il n'en est pas moins gênant puisque ce produit détruit la symétrie du schéma de réaction. Si, ainsi qu'il paraît logique, on compte ce produit comme « en C₅ », on favorise ce squelette puisque, ainsi qu'on va le voir, la monocyclisation est partiellement réversible; si cette réaction parasite n'existait pas, on n'aurait certainement pas sous forme de cis C₅, la somme des deux chiffres cis C₅ + tri. La partie « Réarrangement des radicaux cycliques » va en effet montrer que le squelette cis C₅ se transforme très notablement dans les conditions de la réaction. La portion qui se transforme en produit tricyclique peut véritablement être considérée comme piégée puisqu'il est très généralement admis

que la substitution aromatique radicalaire est irréversible [7]. Il est vrai que l'addition cyclisante sur une double liaison était considérée également comme irréversible et qu'on a montré qu'il n'en était rien, si les conditions étaient favorables (chapitre I).

En fait, il se pose deux problèmes :

a. Les substituants vont jouer un rôle indésirable en favorisant plus ou moins la substitution aromatique, ce qui va compliquer considérablement l'interprétation;

b. Le groupe méthoxy est en principe défavorable à la réaction d'un radical alcoyle sur un noyau aromatique [7]. On voit que, dans notre cas particulier, c'est très nettement le contraire qui se produit. On peut évidemment remarquer qu'ici, la réaction étant intramoléculaire, le problème de l'affinité du radical pour le noyau ne se pose pas. D'autre part, seule, la position en méta est concernée (elle est relativement favorable dans le cas d'un méthoxy) et les comparaisons de réactivité doivent se faire non sur l'ensemble des 3 positions (ortho + méta + para) mais seulement sur la seconde. Il est donc difficile de tirer parti de la littérature existante. Il faut ajouter dès maintenant que les résultats de la partie « Réarrangement des radicaux » vont confirmer cette très forte influence du substituant sur la tricyclisation.

Cette réserve ayant été faite, on voit que le méthoxy favorise peu ou beaucoup le squelette en C₆, selon qu'on considère ou non le produit tricyclique

$$\frac{C_6}{\text{trans} + \text{cis} + \text{tri}} = a \left\{ \begin{array}{l} 11,9 \% \text{ (H)} \\ 17,9 \% \text{ (MeO)} \end{array} \right., \quad \frac{C_6}{\text{trans} + \text{cis}} = b \left\{ \begin{array}{l} 13,2 \% \text{ (H)} \\ 37,3 \% \text{ (MeO)} \end{array} \right.$$

le chiffre « réel » (la réaction parasite étant inhibée) doit se situer entre ces deux limites. Quoiqu'il en soit, il semble que le substituant favorise le cycle à six éléments, ce qui est contraire au résultat attendu d'après les règles de polarité. En effet, le radical substitué devrait être plus électrodonneur donc plus favorable au cyclopentane. Par contre, une explication basée sur la stabilité du radical ouvert conduirait au bon résultat : le radical étant un peu plus stable devrait être plus sélectif donc conduire au produit thermodynamiquement le plus stable. Énoncé sous une forme moins vague, ceci reviendrait à dire que les réarrangements (rééquilibration partielle) doivent avoir plus d'ampleur pour le produit substitué. Nous allons examiner cette question dans la partie « Réarrangement des radicaux ».

Si l'on cherche à voir l'influence du solvant, il faut rappeler les résultats de PINES :

TABLEAU II

X	Solvant	Température	Initiateur	Trans	Cis	Six	Tri
H	Sans	140°–150°	(t BuO) ₂	52	32	8	8
H	Sans	90°	(BzO) ₂	58	19	9	13
H	<i>n</i> heptane	85°	(BzO) ₂	64	10	7	19

SOLVANT

Dans le cas du *n* heptane qui se rapproche de nos conditions (cyclohexane), les différences sont non significatives entre ses résultats et les nôtres. Pour les deux essais sans solvant, ce qui revient à dire puisque le taux de conversion est faible, (13 à 50 %) en présence d'un très bon donneur d'hydrogène, le seul point notable est le fort taux de cis C₅. Probablement ce produit défavorisé par la thermodynamique est-il favorisé par la cinétique; le solvant piégeant les radicaux dès leur formation, il en résulterait un contrôle cinétique plus accentué. Symétriquement le benzène (n° 4-5), mauvais donneur, devrait renforcer le contrôle thermodynamique.

Il semble en être ainsi puisque la proportion de phénylcyclohexane augmente alors faiblement (rapport *a*) ou notablement (rapport *b*).

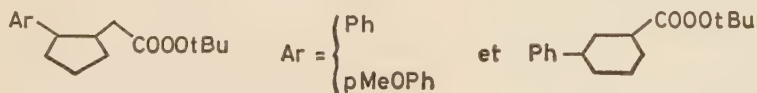
Mais, dans le passage cyclohexane → benzène, le point le plus remarquable est, là encore, le très fort taux de produit tricyclique quand on opère dans le benzène. Ceci peut résulter du fait que, contrairement aux deux produits cyclopentaniques, sa formation est irréversible.

Comme la température semble ne jouer à peu près aucun rôle (n°s 1 et 3, 4 et 5), c'est en fait le mode de terminaison qui doit être déterminant.

Dans tous les cas autres que 4 et 5, les radicaux cycliques peuvent arracher un hydrogène au solvant, produit extrêmement majoritaire, ce qui favorise les produits « primaires ». Dans le benzène, par contre, le radical ne peut trouver d'hydrogène que lors d'un choc peu probable avec une molécule de soluté ou de benzène substitué etc.; ceci doit favoriser les produits « secondaires » qui proviennent de l'évolution des radicaux « primaires » c'est-à-dire les produits de réarrangement, soit par réouverture (C₆), soit par nouvelle fermeture (tri).

RÉARRANGEMENT DES RADICAUX CYCLIQUES

Comme ci-dessus, nous avons décomposé dans diverses conditions les peresters *cis* et *trans* :



Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-joint. On a ajouté à titre de rappel quelques résultats de la première partie (tableau III, p. 64-65).

On a pris *cis* + *trans* + *six* + *tri* = 100 %. En fait, on retrouve sous cette forme environ 60 % du produit de départ à 80° et 140°. A 18°, ces produits ne représentent plus que 35 à 40 % du perester, mais ceci s'explique facilement par les quantités très importantes de produit de cage formé.

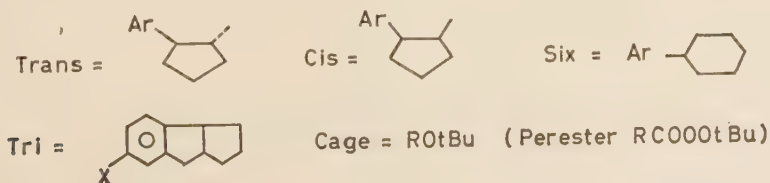


TABLEAU III

SUBSTRAT	PERESTER	SOLVANT	TEMP.	TRANS C ₅	CIS C ₅	C ₆	TRI	CAGE	N°
H MeO	cis		80°	24,7	19,6	13,1	42,6		1
H MeO	trans	"	80°	86,7	4,6	3,4	5,3		3
H MeO	six	"	80°	89,6	2,3	3,8	4,3	37,7	4
H MeO	Eth	"	80°	0	0	100	0		5
H MeO		"	80°	70,5	9,9	10,6	9,0		6
H MeO		"	80°	34,0	6,8	15,2	44,0		7
H MeO	cis	"	140°	39,0	14,8	12,9	33,3		8
H MeO		"	140°	23,2	14,5	6,5	55,7	22,0	9
H MeO	trans	"	140°	84,8	2,3	9,1	3,8		10
H MeO		"	140°	83,7	2,3	7,0	7,0	17,7	11
H MeO	six	"	140°	0	0	100	0		12
H MeO	Eth	"	140°	68,8	9,7	12,0	9,5		13
H MeO	cis		80°	17,9	10,5	24,5	47,1		14
H MeO				12,3	6,5	7,6	73,6	29,1	15

TABLEAU III (suite)

SUBSTRAT	PERESTER	SOLVANT	TEMP.	TRANS C ₅	CIS C ₅	C ₆	TRI	CAGE	N°
H MeO	trans		80°	{ 46,5 48,8	6,0 3,7	25,1 16,5	22,4 31,0	46,5	16 17
H	six	"	80°	0	0	100	0		18
H	Eth	"	80°	32,1	5,7	14,9	47,3		19
H MeO	cis	"	140°	{ 16,5 12,6	8,3 5,0	34,6 18,6	40,6 63,8	24,9	20 21
H MeO	trans	"	140°	{ 22,2 30,3	5,2 2,9	38,5 14,1	34,1 55,7	35,1	22 23
H	six	"	140°	0	0	100	0		24
H	Eth	"	140°	34,2	2,8	14,2	48,8		25
H	cis	"	190°	18,9	5,6	34,2	41,3		26
H	trans	"	190°	27,3	4,5	39,7	28,5		27
MeO	cis		18° + hν	6,8	51,2	6,7	35,3	73,8	28
MeO	trans	"	18° + hν	90,7	3,4	2,1	3,8	79,8	29

La structure des produits de cage, dont nous n'avons pas les authentiques, a été déterminée de la façon suivante :

— en C.P.V., on observe toujours à un temps de sortie à peu près double de celui des isomères, un produit qui dépend du perester, mais pas du solvant, ce qui montre qu'il contient le radical correspondant au premier R $\cdot$, mais pas celui correspondant au second S $\cdot$. Le second fragment peut alors être R $\cdot$, tBuO $\cdot$ ou Me $\cdot$;

— les quantités formées augmentent très notablement quand la température diminue, ce qui est assez caractéristique des produits de cage (voir chapitre III) ;

— isolés en très petites quantités (I.R. couplé avec C.P.V.) tous ces produits (1 par perester) renferment les bandes éther et tertibutyle en I.R. ;

— dans un cas où le produit a pu être isolé en quantité suffisante (cis :)



la R.M.N. montre un singulet tertibutyle ;

— les deux spectres montrent la présence d'un groupe aryle (mono ou disubstitué suivant X) ;

— dans la littérature récente, les produits correspondants sont fréquemment observés (R — O — tBu) [47, 48].

RÉSULTATS PRINCIPAUX

1. Même dans le benzène à 140°, le perester cyclohexanique ne donne pas de réarrangement.

2. Quelles que soient les conditions, les résultats diffèrent toujours nettement, suivant le perester de départ. L'équilibre n'est donc pas atteint.

3. Le cis perester semble se réarranger plus que le trans (on estime l'ampleur du réarrangement d'après la partie de produit final ayant conservé le squelette primitif).

4. Contrairement au cas B = CN, ici, on n'a pas pu mettre en évidence le produit éthylénique ouvert. Le plus souvent, en C.P.V., il n'y a aucun pic ayant le temps de sortie de l'authentique. Dans quelques cas, un produit parasite donne un pic très petit (1 à 2 % au maximum) qui coïncide approximativement avec celui du phénylhexène. La non identité des deux produits est cependant facile à établir puisque le pic du premier reste inchangé après attaque au permanganate, le second disparaissant totalement.

DISCUSSION

Si on se borne à considérer les lignes 1 à 4, 8 à 11, 14 à 17 et 20 à 23, on voit que les résultats dépendent de 4 paramètres indépendants :

A : isomérie (*i* : cis ou trans perester) ;

B : substitution (*s* : X = H ou MeO) ;

C : température (*t* : 80° ou 140°) ;

D : pouvoir donneur d'hydrogène du solvant (*h* : faible, benzène ou fort, cyclohexane).

chacun ayant deux valeurs différentes. On sait en statistique, que ce cas se prête bien à un calcul de variance. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-joints (IV et V).

TABLEAU IV

	TRANS	CIS	SIX	TRI
i	+	+	—	+
h	+	+	+	+
s	?	+	+	+
t	?	?	?	—
ih	+	+	—	+
is	+	—	—	—
it	+	—	—	—
hs	—	—	+	—
ht	+	—	—	—
st	—	—	—	—
ihs	—	—	—	—
iht	—	—	—	—
ist	—	—	—	—
hst	—	— ?	—	—

TABLEAU V

	TRANS		CIS		SIX		TRI	
								
i	+	+	+	+	—	—	+	+
s	—	—	—	+	—	+	+	+
t	—	+	—	?	—	+	?	—

+ : significatif.

— : non significatif.

? : intermédiaire (à la limite).

Dans le tableau V, on a attribué un rôle particulier au solvant qui est le paramètre qui a le plus d'interactions avec les autres. Les résultats des deux analyses sont concordants.

Dans le tableau VI, on a indiqué les valeurs moyennes des pourcentages des divers produits pour chacune des valeurs de chaque paramètre. Ainsi, « 42,3 » est la moyenne des 8 valeurs de « trans » correspondant à $X = H$ (lignes 1, 3, 8, 10, 14, 16, 20, 22 du tableau III). La flèche montre le sens de variation correspondant au changement indiqué dans la première colonne (42,3 $\rightarrow$ 39,9) quand on passe de para H à paraméthoxy...

TABLEAU VI

	TRANS	CIS	SIX	TRI
H $\rightarrow$ MeO	42,3 $\searrow$ 39,9	8,9 $\searrow$ 5,0	20,2 $\searrow$ 10,0	28,7 $\nearrow$ 44,0
80° $\rightarrow$ 140°	43,2 $\searrow$ 39,0	8,5 $\searrow$ 6,9	12,5 $\nearrow$ 17,7	35,9 $\nearrow$ 36,8
 $\rightarrow$ 	56,3 $\searrow$ 25,9	9,4 $\searrow$ 6,0	7,7 $\nearrow$ 22,4	26,6 $\nearrow$ 46,0
cis $\rightarrow$ trans	20,7 $\nearrow$ 61,6	11,7 $\searrow$ 3,7	15,5 $\searrow$ 14,7	52,2 $\searrow$ 20,5

Il faut attirer l'attention sur les points suivants :

1° L'isomère de départ influe très nettement sur les résultats, ce qui confirme les attributions de structure : le cis donne beaucoup plus de cis et de tri, le trans, beaucoup moins de tri, ce qui va de soi. Il est par contre, intéressant de voir que quel que soit le solvant, ce facteur joue peu sur six, ce qui semble indiquer un intermédiaire commun. Par ailleurs, il est curieux de constater que le produit de départ influe significativement sur les résultats dans le benzène, car ce produit très mauvais donneur d'hydrogène, ne devrait avoir qu'un effet de « piège » très restreint : ceci confirme l'existence d'au moins un bon donneur d'hydrogène dans ce milieu (chapitre I, partie II).

2° Le solvant a une grande influence. S'il est mauvais donneur, il défavorise considérablement les produits « primaires » (cis et trans) et avantage les produits « secondaires » (six et tri). Il paraît alors évident que la vitesse d'abstraction d'hydrogène diminue par rapport à celle des réarrangements. C'est la modification qui a le plus d'influence (significative dans tous les cas).

3° L'effet de la température est toujours assez faible, ce qui semble indiquer que les énergies en cause sont faibles. Si on compare les 4 radicaux isomères, ceci confirme notre analyse. L'effet est moins marqué dans le cyclohexane probablement du fait du piégeage important. Là aussi, les produits secondaires sont favorisés par rapport aux primaires par une élévation de température. Ceci est intéressant puisque le radical six $\cdot$ assez nettement plus stable que cis $\cdot$ et trans $\cdot$ devrait, en vertu de la thermodynamique, voir son pourcentage diminuer. Il y a là un argument en faveur d'un intermédiaire ouvert, comme dans le premier chapitre. La non observation du produit correspondant (important pour $B = CN$) peut résulter de diverses causes.

a. La stabilité plus faible du radical « Eth $\cdot$ » : la cyclisation étant exothermique doit se produire assez rapidement.

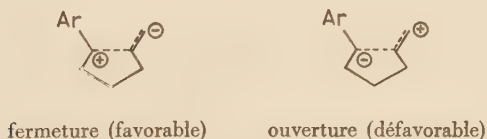
b. On admet, en général, que les cyclisations en C_5 sont plus rapides que celles en C_6 (1^{er} chapitre). Comme ici, les produits cyclopentaniques sont majoritaires le radical doit avoir une durée de vie assez brève.

c. Ce radical est électrodonneur contrairement à ceux du premier chapitre, la grande majorité des donneurs d'hydrogène possibles dans le milieu fournissant aussi des radicaux électrodonneurs, ce facteur est défavorable à la formation d'aryle hexène (non alternance).

4° L'effet du substituant sur le phénomène principal est très difficile à estimer. En effet, l'adjonction du méthoxy en augmentant considérablement le taux de tri, cause la diminution des trois autres produits et il est à peu près impossible de reconstituer ce que seraient les trois pourcentages, si cette réaction parasite n'existait pas. Il semble toutefois que cette modification soit plus défavorable au six qu'aux deux isomères en 5. L'examen des divers facteurs donne :

a. Stabilité du radical benzylique : ce radical doit être plus stable si $X = \text{MeO}$ que si $X = \text{H}$, ce qui devrait favoriser la réouverture; d'autre part, l'ouverture étant réalisée, la stabilité plus grande du radical devrait entraîner une plus forte proportion de produit cyclohexanique par recyclisation. Il semble donc que ce facteur ne soit pas primordial.

b. Polarité du même radical. Le méthoxy doit accentuer le caractère électrodonneur du radical éthylénique, ce qui est favorable à une refermeture des radicaux en C_5 , et peut-être défavorable à l'ouverture des radicaux en C_5 , si c'est le radical de départ qui impose les polarités dans les états de transition (?) qui s'écriraient alors :



Il est à remarquer que le rôle du substituant joue en effet, en sens inverse à l'ouverture (colonne « six », première ligne du tableau VI), et à la fermeture (lignes 6 et 7). D'autre part, de telles considérations s'appliquent peut-être aussi aux comportements extrêmement différents des radicaux en C_6 pour $B = \text{CN}$ et $B = \text{H}$ (dans le benzène à 140° par exemple). Il est en effet curieux que le second radical ne se réarrange pas du tout dans ces conditions, alors que les ordres de grandeur admis pour les stabilités des divers radicaux, le laisserait prévoir (voir la suite).

5° Signalons que ces résultats permettent de confirmer les attributions de structures cis et trans. Le perester « trans » donne, si les conditions sont peu favorables à la réouverture (cyclohexane 80°), à peu près un seul produit cyclopentanique auquel bien entendu, la structure trans a été attribuée. Le perester « cis » par contre, donne des mélanges très variés, en particulier, des proportions parfois très fortes de produit tricyclique qui est « cis » d'après la littérature (nous allons revenir sur ce dernier point ci-dessous).

RÉARRANGEMENT DES PRODUITS FORMÉS

Pour diverses raisons et en particulier, pour avoir une autre confirmation de l'attribution de structures précédente, nous avons cherché à obtenir une rééquilibration partielle $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ par voie radicalaire. Le principe est le suivant : ces deux produits, si $B = H$ possèdent deux hydrogènes mobiles tertiaires parmi lesquels un « cuménique » dont l'arrachement doit être facile; si $B = CN$, seul le premier subsiste. Or, on sait que les radicaux quand ils le peuvent sont approximativement plans, cette condition n'étant nullement nécessaire puisque de nombreux radicaux en « tête de pont » sont connus [8-10].

Dans le cas du radical cuménique, la planéité est fortement favorisée par la résonance :



Cette analyse a été confirmée par les expériences suivantes. On a mis dans les conditions des cyclisations des mélanges d'isomères cyclopentaniques en présence de radicaux tertibutoxy et on a constaté que :

— si $B = H$, $A = Ph$ ou $pMeOPh$, le mélange s'enrichit considérablement en isomère trans. Comme ceci pouvait avoir deux causes :

- a. Disparition sélective d'un des deux isomères dans des réactions parasites;
- b. Rééquilibration partielle de l'isomère le moins stable (cis) en l'isomère le plus stable (trans),

nous avons vérifié que le second mécanisme jouait bien en opérant de façon à recueillir des quantités de produit trans supérieures à celles mises en jeu au départ.

— si $B = CN$, on n'observe aucun changement significatif. Ceci montre nettement que c'est l'hydrogène cuménique qui est en cause probablement pour les raisons suivantes :

— l'hydrogène tertiaire est trop peu mobile comparativement pour jouer un rôle;

— Il est relativement protégé par les deux groupes en 1;

— la planéité du radical correspondant n'est pas assurée.

Ceci introduit dans le cas $B = H$ une complication supplémentaire. On peut tirer quelques conclusions nouvelles, en rappelant les travaux de KOOYMAN [11] qui a étudié la mobilité des hydrogènes benzyliques dans diverses molécules :

$Ph CH_3$ 0, 42



..... 4, 0

$Ph - \text{cyclohexyl}$ 0, 35

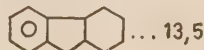
$Ph C_2H_5$ 1, 30



..... 28

$Ph - \text{cyclopentyl}$ 5, 6

$Ph CMe_2 H$ 1, 75



... 13,5

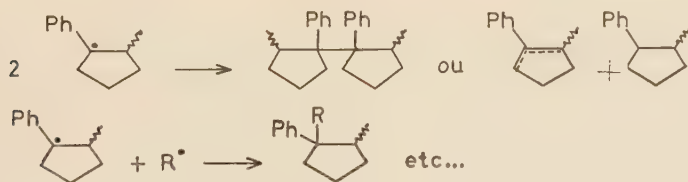
Ceci permet en effet, de voir que :

— la rééquilibration — d'ailleurs d'assez peu d'ampleur — des deux isomères cyclopentaniques n'est pas en contradiction avec l'hypothèse faite dans la première partie que les hydrogènes benzyliques étaient difficiles à arracher dans le phényl-6 hexène-1. En effet, les hydrogènes benzyliques des phényl-cyclopentanes sont à peu près 4 à 5 fois plus mobiles que ceux du produit ouvert (ceux du produit tricyclique l'étant 20 à 30 fois plus). Il en résulte donc que dès le début de la cyclisation, le produit ouvert va se trouver en compétition avec ses produits de cyclisation qui vont plus ou moins piéger l'initiateur;

— l'extrême mobilité des hydrogènes du produit tricyclique justifie « a posteriori » sa structure cis. Le pentalane (3,3,0-bicyclooctane) et quelques-uns de ses homologues sont en effet, connus sous deux formes, cis et trans^[12]. La seconde, très tendue, étant considérablement moins stable que la première. Ici, la présence d'un phényle ne peut que raidir encore la structure (il n'existe à notre connaissance aucun déhydropentalane trans). Quand bien même il se formerait de petites quantités d'isomère trans, elles seraient très certainement rééquilibrées en cis, du fait de l'extrême, tension du système et de la très grande mobilité de l'hydrogène équilibrant (en 3a).

— l'arrachement de l'hydrogène benzylique au produit formé doit donc se faire dans l'ordre tri > C₅ > C₆. Il faut tenir compte du fait que le produit tricyclique, outre son hydrogène « cuménique » extrêmement mobile a en plus deux hydrogènes « phényléthyliques » dont la mobilité est loin d'être négligeable.

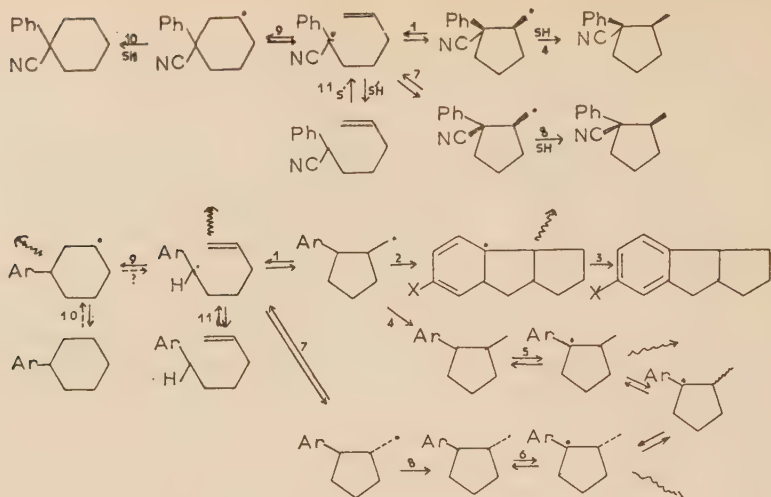
Même si, comme le montre le faible taux de rééquilibration des deux isomères en C₅, ce phénomène n'a que peu d'ampleur, il est évidemment très gênant puisqu'il est sélectif et que les radicaux ainsi formés étant assez stables, ont des chances non négligeables de disparaître par des réactions parasites.



On voit donc que les chiffres « réels » ou « primaires » c'est-à-dire ceux qui résulteraient de la suppression de cette réaction secondaire seraient (d'une manière inconnue et probablement faible) par rapport aux résultats effectifs :

- supérieurs pour le produit tricyclique;
- supérieurs pour le produit cis cyclopentanique;
- inférieurs pour le produit trans cyclopentanique qui doit plus se former à partir du cis que disparaître, d'une manière ou d'une autre;
- légèrement supérieurs pour le cyclohexanique qui est remarquablement résistant.

Il y a donc une distorsion du phénomène qu'on cherche à observer. En conclusion, les schémas de réactions sont les suivants :



Le cas $B = H$ est évidemment très complexe et semble se prêter difficilement à l'analyse.

On a supposé que :

— 2 était irréversible : ce point est controversé, il était très généralement admis jusqu'à présent, mais commence à être mis en doute ;

— 3 était irréversible, ceci paraît acquis puisqu'il n'existe pas d'atome d'hydrogène ($H^\cdot$) dans le milieu ;

— 4, 8, 10 étaient irréversibles (10 peut-être très partiellement réversible). Ceci résulte du fait que pour 4 et 8, les trois hydrogènes en cause sont primaires : en cas de choc entre un radical et la molécule il est beaucoup plus probable que soit arraché l'hydrogène benzylique ou l'hydrogène tertiaire ou l'un des six secondaires du cycle (on a vu que déjà l'hydrogène tertiaire était peu mobile). Pour le produit cyclohexanique, la question peut se poser à l'extrême rigueur puisque l'hydrogène benzylique est exceptionnellement peu mobile et que 4 hydrogènes sur les 10 secondaires sont favorables.

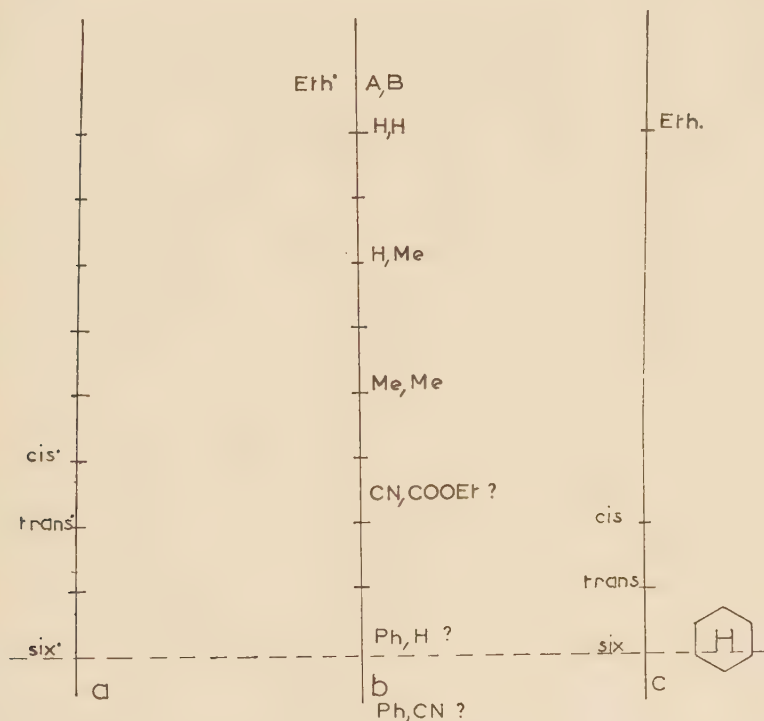
Les flèches ($\rightsquigarrow$) symbolisent les réactions parasites qui peuvent affecter sélectivement les radicaux benzyliques (*vide supra*).

Pour $B = CN$, il se produit de très notables simplifications, puisque, apparemment, ni 2, ni 5, 6 ne se produisent. Malheureusement, ainsi qu'on l'a vu, la compétition ne se fait plus entre produits cycliques (réactions 1, 7 et 9), mais bien plutôt entre produit cyclique et produit ouvert (réactions 9 et 11) et la réaction 7 (à plus forte raison 9) apparaît uniquement comme une réaction parasite. WALLING [A-13] a montré que ce dernier cas était intéressant (isomère cyclique $\rightleftharpoons$ produit ouvert) à condition de n'avoir qu'un produit cyclique et de connaître avec certitude le donneur d'hydrogène et sa concentration avec précision. Ici évidemment, ce n'est pas le cas puisqu'un doute subsiste sur la nature du donneur, sa concentration étant de toute façon totalement inconnue.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Après une synthèse de la littérature et des résultats des deux premiers chapitres, on arrive aux conclusions suivantes :

Les cyclisations doivent être considérées à l'heure actuelle comme une suite de cas particuliers, si A ou B ou le solvant changent. Le graphique ci-joint illustre l'aspect thermodynamique (de loin le plus simple) de cette question.



Sur l'échelle *a*, on a porté les énergies de formation des 3 radicaux cycliques qu'on peut estimer en première approximation indépendantes de A et B. Sur *b*, la même grandeur pour Eth[•] avec quelques repères. Sur *c*, on a porté les produits qui résultent de l'arrachement par les radicaux de *a* ou *b* d'un hydrogène au solvant. Si ce dernier est le cyclohexane $\text{six}^{\bullet} + \text{SH} \rightarrow \text{six} + \text{S}^{\bullet}$ doit être athermique. On a donc mis six et six[•] sur la même ligne. Comme ceux de *a*, les points de *c* doivent être fixes entre eux, mais l'origine (six) varie évidemment avec le solvant utilisé : elle se déplace « vers le haut » si le solvant est mauvais donneur d'hydrogène (par rapport au cyclohexane), « vers le bas » dans le cas contraire.

Si l'on admet (on a maintenant de bonnes raisons pour le faire), que les réarrangements se produisent par réouverture, on voit que 3 cas sont possibles.

A. Eth. très « haut » ($A = B = H$) : toute ouverture est impossible, le contrôle est cinétique.

B. Eth. « moyen » : l'ouverture est possible, les produits effectivement observés dépendent du rapport des vitesses (ou des énergies d'activation) de réarrangement

et de capture d'hydrogène. Si la première réaction est très rapide, on doit observer un équilibre (c'est probablement le cas de MAUMY), si elle est lente (notre cas pour $B = H$?), tout va dépendre de la seconde réaction. Dans cette dernière, l'énergie d'activation est au moins égale à l'énergie d'arrachement d'hydrogène au solvant. On peut donc s'en rendre plus ou moins maître en changeant la place de « six » sur c , c'est-à-dire, le pouvoir donneur d'hydrogène du solvant; on vient de voir les limites de cette technique.

C. Eth· « très bas » ($A = Ph$, $B = CN$?). Ce cas ne diffère du précédent que par le rôle que jouent alors Eth· et Eth. Ici en effet, l'ouverture doit être facile (exothermique) et la refermeture difficile. De fortes concentrations instantanées en Eth· sont donc prévisibles. Ainsi que nous l'avons vu, il peut en résulter l'apparition de Eth dans les produits finaux.

Il semble même que chaque produit soit lui aussi un cas particulier. Il est par exemple difficile de justifier les comportements très différents des 2 radicaux en C_5 pour $A = Ph$, $B = CN$ dans la décaline à 140° , puisque ces deux radicaux sont primaires et devraient donc arracher de la même façon l'hydrogène de la décaline. Il paraît en effet difficile d'admettre que c'est uniquement la différence de stabilité des deux squelettes cis et trans qui explique le résultat. (Par comparaison avec $B = H$ où cette différence doit être analogue pour un effet bien moindre, surtout si on tient compte du produit tricyclique, ou dans le cas $B = CN$, avec le radical en C_6 où elle est certainement plus forte). On est obligé de recourir aux arguments cinétiques suivants :

a. Le phényle « protège » (par encombrement ou complexation) le radical en cis, ce qui l'empêche de réagir rapidement sur la décaline;

b. Les groupes sont bien placés dans cis· pour que l'ouverture se produise rapidement (analogie avec la « trans élimination ») ?

De même, les différences entre les comportements des 2 radicaux en C_6 ($B = H$ et $B = CN$) dans le benzène à 140° paraissent anormalement fortes. Il est en effet, peu compréhensible que pour $B = H$, C_6 ne s'ouvre pas quand le trans C_5 (ligne 22) (assez voisin) se réarrange à 80 % et cis C_5 à 85 % (ligne 20) alors que si $B = CN$, un réarrangement de trans C_5 à 90 % (donc guère plus fort) correspond à 60 % d'ouverture du radical en C_6 . D'autant plus que si $B = CN$, une forte partie du radical (ou du produit correspondant) ouvert peut être recyclisé. Pour $B = H$, ce phénomène doit être plus difficile (cyclisation préférentielle en C_5). Il semble bien que C_6 · ($B = H$) s'ouvre significativement moins que prévu (par comparaison avec $B = CN$).

L'analyse de variance fait ressortir tous ces cas particuliers, puisque la significativité des effets est variable suivant les produits. Elle montre de plus que les effets des diverses modifications ne sont nullement indépendants les uns des autres.

Il est donc le plus souvent impossible de tirer un renseignement du point de vue du rôle de A et B de la comparaison de deux expériences faites dans des conditions qui ne sont pas rigoureusement identiques. Nous venons de voir par exemple dans ce chapitre, que dans le cyclohexane (dans la plupart des cas), les effets sont non significatifs. Il en résulte que leurs ordres de grandeur et même leurs signes ne donnent aucune indication valable en dehors des cas particuliers précis concernés. Ceci justifie a posteriori qu'une synthèse de la littérature telle que celle qui est faite dans l'introduction générale n'apporte qu'assez peu de lumière sur le phénomène et que des études systématiques comme celle de MAUMY ou la nôtre aient été entreprises.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ACIDE PHÉNYL-2 HEPTÈNE-6 OÏQUE

Le nitrile correspondant est traité par 4 équivalents de potasse glycolique 4 N à reflux, 24 heures sous azote. Après traitement habituel, l'acide est distillé (95 %).

$$Eb_{0,2} = 130-132^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5230$$

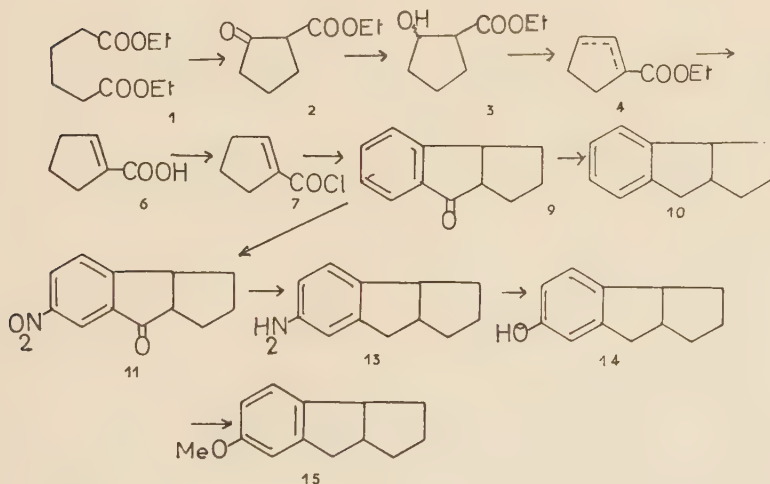
I.R. OH d'acide C = O : 1 725 cm^{-1} vinyle et phényle voir ci-dessus.
Ester de para bromophénacyle F = 67° (alcool).

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}$: % calculé	C 62,84	H 5,28	O 11,96	Br 19,92
trouvé	61,73	5,24	12,05	21,43

ACIDE PARA MÉTHOXYPHÉNYL-2 HEPTÈNE-6 OÏQUE : *Idem*

$$Eb_{0,02} = 136-140^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5275$$

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$: % calculé	C 71,77	H 7,74	O 20,49
trouvé	71,50	7,60	20,90



SYNTHÈSE DES AUTHENTIQUES TRICYCLIQUES

Hexahydro - 1, 2, 3, 3a, 8, 8a cyclopent (a) indène (10) et son homologue méthoxylé en 6. (15)

L'adipate d'éthyle est cyclisé par réaction de DIECKMANN, en 2-carbéthoxycyclopentanone [13] qui est hydrogénée sur Nickel de Raney, dans l'alcool [14].

L'alcool ester obtenu (3)

$$Eb_{0,1} = 55^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,4560 \text{ (85 \%)} \quad \text{litt. [15]} \quad Eb_{0,5} = 61^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,4563$$

est déshydraté par distillation sur anhydride phosphorique, donnant un mélange (4) de deux esters éthyléniques, avec un rendement de 70 %.

$$\text{Eb}_{20} = 70-72^{\circ} \quad \text{litt.}^{[15]} \quad \text{Eb}_{12} = 63-65^{\circ}$$

Ce mélange est traité par l'éthylate de sodium, dans l'alcool absolu, 24 heures à reflux, sous azote, et toujours suivant SCHARF ^[15], on obtient ainsi l'ester conjugué (75 %)

$$\text{Eb}_{20} = 75-78^{\circ} \quad n_D^{23} = 1,4590$$

$$\text{U.V. } \lambda_{\text{max.}} = 225 \text{ nm} \quad \log \varepsilon = 3,94 \quad \text{litt.}^{[15]} \quad \text{Eb}_{11} = 68-69^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,4598$$

Par saponification, par un équivalent de potasse alcoolique, une nuit à température ordinaire, on obtient (80 %) l'acide cyclopentène-1 carboxylique F = 123° (chloroforme) litt ^[16] F = 123-123,5°.

Cet acide est transformé en son chlorure (voir fabrication des peresters) lequel, par double réaction de FRIEDEL et CRAFTS, suivant BAKER et JONES ^[17], fournit la cétone (9), (65 %)

$$\text{Eb}_{0,02} = 95-100^{\circ} \quad n_D^{28} = 1,5725 \quad \text{litt.}^{[17]} \quad \text{Eb}_{12} = 145^{\circ} \quad n_D^{17} = 1,5740$$

La cétone (9) est réduite en carbure (10) par réaction de CLEMMENSEN ^[18], avec un rendement de 70 %

$$\text{Eb}_{25} = 127-130^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5520 \quad \text{litt.}^{[18]} \quad \text{Eb}_1 = 73-75^{\circ} \quad n_D^{17} = 1,5511$$

Une autre fraction de la cétone (9) est nitrée suivant la technique de BUTENANDT et coll ^[19]. On obtient (75 %) uniquement le produit nitré en 6.F = 58° (alcool).

I.R. cm ⁻¹	1 715	1 530	1 350	1 340	1 610
	indanone	nitroaromatique		aromatique	

R.M.N. phényle trisubstitué en 1, 2, 4

Analyse C ₁₂ H ₁₁ NO ₃ : % calculé	C 66,35	H 5,10	O 22,10	N 6,45
trouvé	66,08	5,25	22,26	6,40

La nitrocétone (11) est réduite en milieu neutre, dans l'alcool, par hydrogénation sur palladium sur charbon actif (5 %). Dès que (environ 1 h) la vitesse d'absorption d'hydrogène se met à décroître notablement, (consommation de 3 équivalents) on arrête l'opération, et on ajoute de l'acide sulfurique mole à mole. On remet l'hydrogénation en route, jusqu'à ce que 2 nouvelles moles d'hydrogène aient été absorbées (environ 15 h). Après filtration du catalyseur, on ajoute de l'eau et chasse l'alcool. Le précipité de sulfate d'amine obtenu est lavé avec un peu d'eau, essoré et utilisé tel quel.

Une petite quantité d'amine a été libérée par le bicarbonate de sodium et séchée.

I.R. : disparition des bandes CO et NO₂. Bande amine 3 360 cm⁻¹ avec deux épaulements 3 260 et 3 460 cm⁻¹.

L'amine (13) est diazotée et le produit obtenu est jeté dans l'acide sulfurique concentré bouillant ^[20]. On extrait au chloroforme, puis à la soude. Après acidification, le phénol brut (40 %) I.R. bande large 3 300 cm⁻¹ (phénol) est traité au

noir animal dans le chloroforme. Le solvant éliminé, on dissout le produit dans un équivalent de soude 2N. On ajoute, en maintenant en dessous de -5 — 10° , mole à mole de sulfate de méthyle en 30 mn et chauffe 1 h au bain-marie. Après refroidissement, on extrait à l'éther, lave la phase étherée à la soude diluée, puis à l'eau (on récupère ainsi environ la moitié du produit de départ). On sèche, chasse le solvant et obtient 200 mg (35 %) de produit brut.

Par C.C.P. (silice PF Merck éluant cyclohexane + 1 % acétate d'éthyle), puis distillation au tube à boule, on obtient 100 mg d'un liquide incolore.

R.M.N.

I.R. disparition de OH. $1\,250\text{ cm}^{-1}$: éther aromatique.

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$:	% calculé	C 82,93	H 8,57	O 8,50
	trouvé	82,71	8,60	8,53

PHÉNYL-6 HEXÈNE-1

On a pris le même mode opératoire que PINES ^[21] : action de chlorure d'allyle sur le magnésien du phényl-3 propyl bromure (80 %).

$$E_{20} = 105-108^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5020 \quad \text{litt.}^{[21]} \quad E_{15} = 100-102^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,5008$$

PHÉNYL-1 HEXÈNE-5 OL-1

Ce produit a été obtenu par action du magnésien du bromure de pentène-4 yle sur le benzaldéhyde à 0° . Après 24 heures de repos à température ordinaire, on traite suivant le mode opératoire usuel. On obtient avec un mauvais rendement (35 %), un produit brut $E_{\text{b},15} = 78-84^{\circ}$, dans lequel la C.P.V. (Versamid 170 $^{\circ}$) montre la présence d'une impureté en quantité notable, et l'infra-rouge une bande carbonyle parasite. Ce produit est élué sur gel de silice avec du cyclohexane et de l'acétate d'éthyle. Pour 4 % de ce dernier on obtient une fraction unique de C.P.V.

$E_{\text{b},2} = 75-80^{\circ}$	$n_{\text{D}}^{20.5} = 1,5182$			
Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$:	% calculé	C 81,77	H 9,15	O 9,08
	trouvé	81,44	9,14	9,09

DÉCARBOXYLATION PAR LE TÉTRACÉTATE DE PLOMB

Nous avons pris le mode opératoire de KOCHI ^[4].

Le produit brut de distillation, étant pratiquement unique en C.P.V. (DECS), et semblant être un acétate (I.R.), a été saponifié par un équivalent de potasse alcoolique, une nuit, à froid. L'alcool obtenu a un spectre I.R. identique à celui du phényl-1-hexène-5 ol-1.

PHÉNYL-CYCLOHEXANE

Préparé par réaction de FRIEDEL-CRAFTS entre le benzène et le cyclohexène ^[23]

$$E_{\text{b}18} = 130-132^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5245 \quad F = 6^{\circ}$$

$$\text{litt.}^{[23, 24]} \quad E_{\text{b}756} = 238,6-238,8^{\circ} \quad F = 6,6-7,0^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5254$$

PARAMÉTHOXYPHÉNYL-CYCLOHEXANE

Il a été préparé à partir de paraméthoxy phényl-1 cyclohexane nitrile, par action de l'amidure de sodium dans le xylène bouillant [25] (60 %) F = 58° (méthanol) litt [26] F = 58°.

PARAMÉTHOXY PHÉNYL-1 MÉTHYL-2 CYCLOPENTANE

Ce produit a été obtenu par la même méthode que ci-dessus (65 %)

$$E_{b,2} = 108-110^{\circ} \quad n_D^{22} = 1,5280$$

Analyse $C_{13}H_{18}O$: % calculé	C 82,06	H 9,54	O 8,41
trouvé	82,56	9,46	8,13

PEROXYDE D'ACYLE

On a employé avec le même résultat les deux méthodes générales décrites par CRIEGEE [22].

Comme précédemment on n'obtient pas de produit dans la zone des isomères, mais un produit pratiquement unique en C.P.V., là encore un ester (I.R.). Après saponification, comme ci-dessus, les fractions acide et neutre ont été identifiées respectivement à l'acide phényl-2 heptène-6 oïque et à l'alcool phényl-1 hexène-5 ol-1 (spectres I.R. superposables).

ACIDES 2 PARAMÉTHOXYPHÉNYL CYCLOPENTANE ACÉTIQUES

CIS ET TRANS (fig. *in fine*)

La fural paraméthoxyacétophénone est préparée [27] (R = 90 %) F = 78° (Eth. pet) litt [28] F = 79° par condensation de la paraméthoxyacétophénone sur le furfural, en présence de soude, dans l'alcool. Ce produit (2) est ensuite ouvert, et l'ester obtenu hydrolysé suivant ROBINSON [29] (50 %) F = 119° (eau), litt [30] F = 119°.

L'acide ouvert, (4) ainsi obtenu, est cyclisé par chauffage, dans la potasse aqueuse, avec un rendement pratiquement quantitatif en acide paraméthoxy phényl-5 oxo-2 cyclopentène-1 acétique (5) F = 145° (éther) litt [30] F = 145,5-146°

Cet acide cyclique est traité de deux manières différentes suivant GRINENKO [30-33].

a. Hydrogéné en milieu acide (alcool + quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré) sur du palladium à 10 %, sur charbon actif, il fournit directement le cis acide (6) F = 73° litt F = 73-74°.

b. Hydrogéné en milieu neutre (eau + un équivalent de soude) sur le même catalyseur, il fournit par acidification, un mélange de trois produits, dont on sépare facilement, grâce à des lavages rapides avec une solution de carbonate de sodium, le produit principal, l'acide cétone trans (7) 70 % F = 107° litt F = 106,5-107,5°. Ce dernier, par réaction de CLEMMENSEN, conduit (60 %) à l'acide trans (8) F = 56° (éther, éther de pétrole) litt F = 55-56°. Les esters méthyliques (diazométhane) sont uniques en C.P.V., en particulier, ils ne contiennent pas l'un de l'autre. Les spectres R.M.N. montrent le phénomène habituel d'étalement du massif CH, CH₂, pour l'isomère trans.

PERESTERS

Analyse $C_{18}O_4H_{26}$:	% calculé	C 70,56	H 8,55	O 20,89
cis	trouvé	70,46	8,62	20,92
trans	trouvé	70,59	8,60	20,81

ACIDE TRANS PHÉNYL-2 CYCLOPENTANE ACÉTIQUE

Sa préparation est calquée sur celle de son homologue méthoxylé.

L'acétophénone est condensée, avec du furfural distillé ^[34] dans l'eau, avec quelques cm^3 de soude ^[35] (ici le résultat est nettement moins bon dans l'alcool). La furalacétophénone (92 %)

$$Eb_{0,1} = 165-170^\circ \quad F = 43^\circ \quad \text{litt.}^{[29]} \quad F = 47^\circ$$

est ouverte par chauffage, dans le mélange alcool-acide chlorhydrique concentré, puis l'ester est hydrolysé en milieu acide.

L'acide ouvert ainsi obtenu (4 : Ar = Ph) 55 % F = 115-116° litt ^[36] F = 115-116° est cyclisé par la potasse aqueuse (environ 100 %).

L'acide cyclique F = 140° (éther) litt ^[29] F = 141° est réduit en une seule étape par réaction de CLEMMENSEN, en acide trans 75 % $E_{0,03} = 135^\circ$ F = 40° (pentane) litt ^[37] F = 40-40,5°. Il faut 4 ou 5 recristallisations pour éliminer les petites quantités d'acide cis, toujours présentes.

ACIDE CIS (fig. II *in fine*)

La méthode décrite pour l'isomère cis paraméthoxy ne marchant pas, nous avons suivi celle de MOUSSERON ^[38], avec quelques modifications.

Par condensation du bromure de phényl magnésium sur la cyclopentanone, puis déshydratation de l'alcool (1) obtenu, on prépare le phényl-1 cyclopentène

$$Eb_{30} = 132-133^\circ \quad F = 20^\circ \quad \text{litt.}^{[39]} \quad Eb_{25} = 133-135^\circ \quad F = 20,1^\circ^{[40]}$$

Ce produit est oxydé en phényl-2 cyclopentanone, par l'acide performique (70 %) $Eb_{0,02} = 68-70^\circ$ (sous azote) F = 36-37° (Eth. pet) litt ^[40] F = 37°.

On condense alors sur cette cétone, le cyanacétate d'éthyle ^[41]. Le produit insaturé obtenu (4) 80 % $Eb_{0,03} = 136^\circ$ est hydrogéné sur oxyde de platine ^[42], en prenant soin d'arrêter la réaction dès que la quantité théorique d'hydrogène a été absorbée. Le produit saturé obtenu (5) 90 % $Eb_{0,03} = 117^\circ$ est traité par un mélange d'eau et d'acides chlorhydrique et acétique, à reflux ^[38]. L'acide brut est distillé $Eb_{0,03} = 135^\circ$ (70 %) F = 63° (éther-éther de pétrole) litt ^[38] F = 63-64°.

Les deux isomères ont été estérifiés au diazométhane, la C.P.V. montre qu'ils sont uniques et ne contiennent pas l'un de l'autre.

Les spectres R.M.N. ont l'aspect habituel (massif des CH, CH₂) plus ou moins étalé.

PRODUITS DE CAGE

On s'est en général contenté de faire un spectre I.R. sur une très petite quantité, grâce à un système couplé C.P.V.-I.R., et de vérifier la présence des bandes aromatiques (mono ou paradisubstitué) et des bandes éther et tertio-butyle.

A titre de vérification, le tertiobutoxy-cis paraméthoxyphényl-2 cyclopentylméthane a été séparé par C.P.P. (silice P.F. MERCK éluant cyclohexane + 1 % acétate d'éthyle) et son spectre R.M.N. fait : singulet t Bu 9 protons = 0,97 ppm proton benzylique nettement séparé du massif CH, CH₂ (comme dans l'acide cis), singulet MeO, quadruplet p Ph.

Analyse C ₁₇ H ₂₆ O ₂ : % calculé	C 77,81	H 9,99	O 12,20
trouvé	78,04	10,12	12,11

RÉARRANGEMENT DES PRODUITS CYCLIQUES

Le mélange des deux isomères cyclopentaniques est chauffé avec mole à mole de peroxyde de tertiobutyle dans le cyclohexane à 140° (1 g/1 l)

Si B = CN, on n'observe aucun changement notable.

Si B = H, X = H.

Un mélange de 46 mg (47 % trans = 21,5 mg et 53 % cis = 24,5 mg) nous a permis de récupérer 30 mg (23 mg trans = 77 %, 7 mg cis = 23 %).

Un mélange de 97 mg (89 % cis = 86 mg cis et 11 % trans = 11 mg) nous a fourni 80 mg (75 % cis = 60 mg cis et 25 % trans = 20 mg)

De même pour X = MeO :

110 mg (16 mg trans 14,5 % + 94 mg cis) ont conduit à 75 mg (17,4 mg trans 23 % + 57,6 mg cis 77 %).

ACIDE PHÉNYL-3 CYCLOHEXANE CARBOXYLIQUE (fig. II *in fine*)

On a pris le mode opératoire de PHILLIPS [43].

Le chlorhydrate de phényl-pipéridinoéthyl-2 cétone est obtenu (80 %) F = 192° litt [44] F = 192-193° par réaction de MANNICH [44].

Ce produit, condensé avec l'acétyl acétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, conduit au cétoester (3) qui est saponifié et décarboxylé sans être isolé [45], donnant ainsi directement la cétone conjuguée (4). F = 63° (Eth. pet) litt [60]. F = 62-64°.

Par hydrogénation catalytique (Palladium sur charbon), on obtient la cétone saturée (5) (95 %)

Eb_{0,10} = 110-115° n_D^{20} = 1,5420 litt. [43] Eb_{7,6} = 144-146° n_D^{20} = 1,5428

La cétone (5), réduite par le borohydrure de sodium, dans l'alcool (80 %) donne l'alcool cis (6) F = 80° (éther de pétrole) litt [43]. F = 79-81,5°.

En faisant barboter de l'acide bromhydrique sec, dans l'alcool fondu (vers 100°), on passe au bromure (60 %)

Eb_{0,02} = 95-100° n_D^{20} = 1,5630 litt. [43] Eb_{1,4} = 121-122° n_D^{20} = 1,5630

Par carbonatation du magnésien correspondant, on obtient l'acide 40 % F = 82° litt [46] F = 81°.

R.M.N. : singulet pour le phényle.

PERESTER (méthode habituelle)

F = 65-66°

Analyse C ₁₇ H ₂₄ O ₃ : % calculé	C 73,88	H 8,75	O 17,37
trouvé	73,80	8,70	17,50

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. P. KAPLAN. — Thèse, Paris, 1968.
- [2] I 1 et I 12.
- [3] F. B. MOIN. — *Russ. chem. Rev.*, 1967, 36, 511.
- [4] J. K. KOCHI. — *J. org. Chem.*, 1965, 30, 3265.
- [5] J. D. BACHA et J. K. KOCHI. — *Ibid.*, 1968, 33, 83.
- [6] F. D. GREENE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, 77, 4869.
- [7] G. H. WILLIAMS. — *Homolytic Aromatic Substitution*, Pergamon, Londres, 1960.
- [8] P. E. EATON et T. W. COLE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 3157.
- [9] R. C. FORT et R. E. FRANKLIN. — *Ibid.*, 1968, 90, 5267.
- [10] D. J. CRAM et G. S. HAMMOND. — *Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1964, p. 532.
- [11] E. C. KOOYMAN et A. STRANG. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1953, 72, 329.
- [12] E. H. RODD. — *Chemistry of Organic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1953, vol. II, A, p. 317.
- [13] *Organic Syntheses*, Coll. vol. II, 1943, 116.
- [14] G. VAVON, R. DULOU et N. LOZACH. — *Manipulations de Chimie Organique*, Masson, Paris, 1946, p. 233.
- [15] H. D. SCHARF et F. KORTE. — *Chem. Ber.*, 1964, 97, 2425.
- [16] P. MAITTE. — *Bull. Soc. chim.*, 1959, 499.
- [17] W. BAKER et P. G. JONES. — *J. chem. Soc.*, 1951, 787.
- [18] E. L. MARTIN, dans *Organic Reactions*, vol. I, New York, 1942, 155.
- [19] A. BUTENANDT, G. HALLMANN et R. BECKMANN. — *Chem. Ber.*, 1957, 90, 1120.
- [20] *Organic Syntheses*, Coll. vol. I, 1941, 404.
- [21] H. PINES, N. C. SIH et E. LEWICKI. — *J. org. Chem.*, 1965, 30, 1457.
- [22] R. CRIEGEE dans Houben-Weyl. — *Methoden der Organischen Chemie*, 4^e éd., G. Thieme Stuttgart, 1952, t. 8, p. 40.
- [23] *Organic Syntheses*, Coll. vol. II, 1943, 151.
- [24] B. B. CORSON et V. N. IPATIEFF. — *J. amer. chem. Soc.*, 1937, 59, 645.
- [25] M. JACKMAN, C. BOLEN, F. D. NACHOD, B. F. TULLAR et S. ARCHER. — *Ibid.*, 1949, 71, 2301.
- [26] J. VON BRAUN. — *Ann. Chem.*, 1929, 472, 1.
- [27] N. MAXIM et J. ANGELESCO. — *Bull. Soc. chim.*, 1934, 1128.
- [28] R. ROBINSON et W. M. TODD. — *J. chem. Soc.*, 1939, 1743.
- [29] R. ROBINSON. — *Ibid.*, 1938, 1390.
- [30] G. S. GRINENKO. — *Med. Prom. SSSR*, 1957, 11 (2), 23; *Chem. Abstr.*, 52, 13695 f.
- [31] G. S. GRINENKO et V. I. MAKSIMOV. — *Zh. obshch. Khim.*, 1960, 30, 574.
- [32] IDEM. — *Ibid.*, 1958, 28, 532.
- [33] IDEM. — *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 1957, 112, 1059.
- [34] *Organic Syntheses*. — Coll. vol. I, 1941, p. 280.
- [35] *Idem*, p. 283.
- [36] E. A. KEHRER et P. IGLER. — *Ber.*, 1899, 32, 1176.
- [37] L. E. COLES, V. S. GANDHI et D. W. MATHIESON. — *J. Pharm. and Pharmacol.*, 1960, 12, 618; *Chem. Abstr.*, 1961, 55, 2581 b.
- [38] F. WINTERNITZ, M. MOUSSERON et G. ROUZIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1953, 190.

- [39] Y. AMIEL, A. LÖFFLER et D. GINSBURG. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, 76, 3625.
- [40] A. F. PLATE, A. A. MEL'NIKOV, T. A. ITALINSKAYA et R. A. ZELENKO. — *Zh. obshch. Khim.*, 1960, 30, 1250.
- [41] SUKH. DEV. — *J. indian chem. Soc.*, 1953, 30, 815.
- [42] E. D. BERGMAN et R. IKAN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1956, 78, 1482.
- [43] D. D. PHILLIPS et T. B. HILL. — *Ibid.*, 1958, 80, 3663.
- [44] F. F. BLICKE, dans *Organic Reactions*, 1942, vol. I, p. 329.
- [45] W. S. JOHNSON, J. S. BELEW, L. J. CHINN et R. M. HUNT. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, 75, 499.
- [46] J. C. BARDHAN et R. C. BANERJEE. — *J. chem. Soc.*, 1956, 1809.
- [47] J. P. LORAND, S. D. CHODROFF et R. W. WALLACE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 5266.
- [48] R. C. NEUMAN et J. V. BEHAR. — *Tetr. Letters*, 1968, 3281.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU MODE D'INITIATION

INTRODUCTION

Il est couramment admis que le comportement d'un radical ne dépend pas de son origine. Si « un » radical donne des produits différents, suivant les modes opératoires utilisés, on attribue généralement ce phénomène aux paramètres « extérieurs » : température, concentration des diverses espèces, solvant : soit en tant que milieu (viscosité, etc.), soit en tant que réactif (pouvoir donneur d'hydrogène, etc.). Il existe cependant quelques exceptions à cette règle.

Dans certains solvants, en particulier les aromatiques ou le sulfure de carbone, on considère que certains radicaux sont complexés, ce qui a pour effet d'augmenter leur stabilité et par là leur sélectivité [1-5a].

D'autre part, on admet le plus souvent que lors de sa formation, le radical reste un temps plus ou moins long (variable avec la viscosité du solvant, la température...) au voisinage des autres fragments de la molécule qui lui a donné naissance (et dont au moins un est aussi radicalaire). On obtient ainsi des produits qui bien entendu, dépendent de la molécule de départ, et en quantités nettement supérieures à ce que laisserait prévoir un calcul statistique des probabilités de choc. C'est le phénomène de la « cage de solvant » [5b]. Nous y avons déjà fait allusion à propos des décompositions des peresters (chapitre II) : étant donné la très forte dilution, la rencontre entre deux entités aussi peu concentrées que $R\cdot$ et $tBuO\cdot$ est hautement improbable [comme (Concentration)²]. Pour expliquer qu'un tel produit soit trouvé en fortes proportions, il faut bien admettre qu'il se forme avant que les fragments aient eu le temps de s'éloigner.

Un autre cas, auquel nous allons nous intéresser dans ce chapitre, est celui des entités activées, qui fait l'objet d'une littérature abondante dans le cas où les radicaux sont créés par des radiations à haute énergie [6-10] : nous ne citons que quelques mises au point bibliographiques ou les articles les plus typiques du mode de raisonnement et des calculs utilisés (corrélation entre les produits trouvés et le bilan énergétique — partition de l'énergie entre les divers fragments, etc.).

La théorie est alors la suivante : dans certaines réactions exothermiques les radicaux formés peuvent garder sous une forme ou sous une autre, tout ou partie de l'énergie résultante, et ceci, pendant un temps suffisamment long pour modifier leurs réactions ultérieures. On donne parfois à ces radicaux (ou atomes) le nom de radicaux « chauds ».

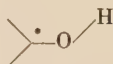
Il nous a semblé que dans la mesure où les proportions des divers produits formés pouvaient être reliées à une quantité chiffrable (le bilan énergétique) ceci nous permettrait de faire un pas important dans la rationalisation des résultats acquis à ce jour. Remarquons que c'était un autre moyen de revenir à notre objectif initial : créer des radicaux plus ou moins stables (donc plus ou moins actifs) en gardant les facteurs stériques constants.

Pour arriver à ce résultat, nous avons fait la synthèse de deux modes opératoires classiques de la littérature : l'arrachement des hydrogènes par des produits carbonylés irradiés en U.V., et les études de corrélation entre les énergies d'état triplet de ces derniers et les proportions des mélanges d'isomères qui se forment en leur présence.

Le schéma était le suivant :



L'arrachement des hydrogènes à divers substrats (alcools, amines, hydrocarbures) par des cétones irradiées est une réaction très bien connue sur de nombreux exemples et depuis fort longtemps. La littérature [11, 12] (dont nous ne citons que deux mises au point), est très abondante à ce sujet mais, en général, les auteurs ne s'intéressent que peu (ou pas) au sort du radical $R\cdot$, seul le comportement du produit carbonylé et de ses dérivés est étudié. Signalons cependant que WALLING [13] et MAUMY [14] en particulier, ont considéré la réaction de ce dernier point de vue : WALLING a établi dans les cas qu'il a étudiés, une équivalence entre la benzophénone à l'état triplet et le radical tertibutoxy. MAUMY a comme nous, utilisé ce phénomène pour initier des cyclisations radicalaires. L'existence des radicaux dans de telles réactions est prouvée par les travaux de WILSON [15] qui a fait les spectres R.P.E. d'un certain nombre de radicaux du type



Par ailleurs, HAMMOND et son école ont montré que dans la très grande majorité des cas, la forme active du sensibilisateur était son premier état triplet. Il a été également constaté des corrélations parfois complexes mais toujours univoques, entre l'énergie d'état triplet du sensibilisateur (dont une liste fort abondante est fournie) et les proportions des mélanges obtenus [16-19].

Il est important de signaler que les travaux de HAMMOND portent sur des isomérisations (cis, trans) ou des cycloadditions dont le caractère monoradicalaire est soit exclu, soit très improbable. D'un autre côté, WALLING et MAUMY, dont les études sont très proches de la nôtre (mécanisme radicalaire) n'ont constaté aucune différence très significative entre les cétones entre elles, ou entre l'initiation par cétone irradiée ou peroxyde.

MAUMY a montré que, dans des conditions standards (cyclohexane, 15°) une série de 5 photo-initiateurs donne des % C_6 variant de 37 à 55 %. Une autre série comprenant 3 peroxydes et la benzophénone (à $\sim 80^\circ$) donne 60 à 86 % C_6 . Cet intervalle maximum étant d'ailleurs observé entre 2 peroxydes, la benzophénone irradiée et le peroxyde de tertibutyle donnant des résultats à peu près identiques (63 % et 60 % de C_6 respectivement).

On observe donc là aussi, le phénomène déjà signalé pour les réarrangements : une difficulté à mettre en évidence dans des conditions « douces » : rayonnements de faible énergie (en l'occurrence ultra-violet proche) des réactions bien connues dans des domaines voisins. Nous avons pensé encore une fois être dans un cas favorable ($B = CN$) du fait de la forte résonance du radical créé (avec le phényle et le nitrile). En effet, on peut alors espérer l'existence d'états excités de faible énergie ayant entre eux de fortes interactions, ce qui est favorable aux transferts d'énergie. Nous nous basons sur des considérations d'ordre général mais aussi sur les travaux de BRUYLANTS [20-21], qui a montré que l'adjonction d'éthylate de sodium déformait profondément le spectre U.V. du cyanure de benzyle qui est déplacé vers le visible avec une considérable augmentation de l'absorption,

$$\begin{array}{rcl}
 & \lambda_m = 255 \text{ nm} & \log \varepsilon = 3,16 \\
 \text{Et O-} \left\{ \begin{array}{l} \lambda_m = 260 \text{ nm} \\ \lambda_m = 310 \text{ nm} \end{array} \right. & \begin{array}{l} \log \varepsilon = 4,05 \\ \log \varepsilon = 3,10 \end{array} \\
 \longrightarrow & &
 \end{array}$$

On peut très probablement faire une analogie entre le radical et le carbanion car, dans les deux cas, leur formation permet la conjugaison de tout le système et que d'autre part, l'observation montre que ces deux entités sont très souvent colorées (donc absorbent dans le visible). Deux articles récents [22, 23] sur les spectres U.V. des radicaux benzyliques semblent confirmer cette hypothèse jusque là « a priori ».

Nous reviendrons plus en détail sur cette question lors de la discussion des résultats.

Enfin, comme l'existence d'un radical excité doit, en principe favoriser la formation du produit thermodynamiquement le moins stable (c'est-à-dire les isomères cyclopentaniques) nous étions bien placés pour observer le phénomène qui devait se traduire ici par une brusque apparition de produit en C₅.

PREMIERS RÉSULTATS

Nous avons été obligés de faire une petite étude préliminaire, car les conditions habituellement utilisées, en particulier par MAUMY (cyclohexane, température ordinaire) ne donnaient aucun résultat. Comme nous avons déjà remarqué que la réaction en présence de peroxydes marchait mieux à 140° qu'à 80°, nous avons pensé qu'il y avait peut être un effet analogue (voir premier chapitre) et que là encore probablement, l'étape d'arrachement de l'hydrogène devait être en cause. Notons à ce sujet que CALVERT et PITTS ont fait une étude bibliographique de la réaction $\text{Hg}^*(\text{T})$ ou $\text{Cd}^*(\text{T}) + \text{RH} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{HgH}$ (ou CdH) assez analogue à celle que nous étudions. Ils ont remarqué qu'elle était ralentie à tel point par une diminution de température qu'elle était très souvent inobservable aux températures usuelles (< 240°, même < 400°). Le toluène en particulier (proche de nos produits) est pratiquement inerte à 150°. Nous avons constaté d'autre part, que tous les solvants ne convenaient pas : l'octane par exemple choisi pour son point d'ébullition élevé (120°) donne aussi un résultat nul.

De manière à nous rapprocher le plus possible du premier chapitre, nous avons donc opéré à 140° dans la décaline, bien que cela présente évidemment d'un point de vue pratique de très gros inconvénients. Il est en effet difficile d'obtenir de la décaline exempte d'impuretés, son point d'ébullition est élevé et les difficultés de refroidissement nous interdisent l'emploi d'une lampe puissante.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I ci-joint. Ils montrent que :

— contrairement à MAUMY (qui avait même pu opérer à basse température — 70°), dans notre cas, la réaction ne marche pas à température ordinaire;

— de même le solvant semble jouer un rôle très important (mais assez inexplicable). Une des seules caractéristiques du solvant qui soit bien connue, est son rôle donneur d'hydrogène. Si la décaline est de ce point de vue meilleure que le cyclohexane ou l'octane, la différence paraît trop faible pour être déterminante. D'autant plus que l'adjonction d'un très bon donneur (le cumène) ne semble pas modifier significativement les résultats. Il est vrai que le mélange d'un bon et d'un mauvais donneur n'est en rien équivalent à un donneur moyen (voir chapitre I);

— le pouvoir de transmettre les chaînes, qui est lié au précédent, ne paraît pas non plus en cause car, il semble bien que l'arrachement de l'hydrogène au substrat se fasse par contact direct avec l'initiateur et non par l'intermédiaire du radical du solvant, dans ce cas particulier (*vide infra*);

TABLEAU I

SOLVANT	TEMP.	INITIATEUR	TRANS C ₅	ETH	CIS C ₅	C ₆	N°
Cyclohexane.	80°	(BzO) ₂ .	10	26	4	60	1
Cyclohexane.	140°	(tBuO) ₂ .	6	1	3	90	2
Décàline.	140°	(tBuO) ₂ .	11	2	3	84	3
Décàline.	80°	(tBuO) ₂ + hv.	11	19,1	2,9	67	4
Cyclohexane.	80°	Ph — Ac + hv.	16,7	68,6	5,4	9,3	5
Benzène.	80°	Ph — Ac + hv.	0	100	0	0	6
Idem + 5 % cumène.	80°	Ph — Ac + hv.	0	100	0	0	7
Décàline.	25°	Ph — Ac + hv.	0	100	0	0	8
Idem + 5 % cumène.	80°	Ph — Ac + hv.	43,8	13,8	10,8	31,6	9
Cyclohexane.	20°	Acétone + hv.	0	100	0	0	10
Octane.	120°	Ph CO Ph + hv.	0	100	0	0	11
Décàline.	140°	hv seul.	9,5	41,7	4,5	44,3	12
Décàline.	140°	Idem + pyrex.	0	100	0	0	13
Décàline.	140°	Ph NO ₂ + hv.	0	100	0	0	14
Décàline.	140°	Naphtquinone + hv.	0	100	0	0	15
Décàline.	140°	Ph CO Ph + hv.	0	100	C ₅ inchangés	C ₆ inchangé	16
Décàline.	140°	Ph CO Ph + hv.	0	100	0	0	17

Sauf pour les N°s 1 à 4, on a employé une lampe haute pression sans filtre (voir partie expérimentale).

TABLEAU II
(Décallee 140°)

INITIATEUR	LUMIÈRE	TRANS	ETH	CIS	SIX	k %	1 + log k	T	q	N°
Sans.		0	100	0	0	?	?	?	?	1
2 octanone.	Haute	1,4	86,0	1,4	11,2	12,4	0,093	74	74	2
2 acétonaphthone.	pression	0,9	74,0	0,8	14,3	6,2	—	59,3	68	3
pMeOacétophénone.	+ filtre	25,6	22,0	4,0	48,4	53,2	0,206	71,5	79	4
Propiophénone.	pyrex	35,5	17,8	5,0	41,7	85,1	0,930	74,6	81	5
Benzophénone.		31,1	32,5	?	36,4	85,7	0,933	69,2	84	6
Xanthone.		39,5	42,5	3,4	14,6	271	1,433	74,2	88	7
Sans.		9,5	41,7	4,5	44,3	21,5	0,33	?	?	8
2 octanone.	Haute	10,0	32,0	3,0	55,0	18,2	0,26	74	74	9
Cyclohexanone.	pression	9,8	48,5	4,7	37,0	26,5	0,42	74	74	10
Dibenzylcétone.	sans	5,8	76,2		18,0	38,0	0,51	72,2	72	11
2 acétonaphthone.	filtre	3,6	74,5	1,0	20,0	18,1	0,26	59,3	68	12
Benzaldéhyde.		12,5	58,5	8,5 ?	23,5	53,2	0,73	72	79	13
Désoxybenzoïne.		28,1	33,1		38,8	72,5	0,86	71,9	77	14
pMeOacétophénone.		45,5	12,0	2,8	39,7	115	1,06	71,5	79	15
Acétophénone.		45,5	12,4	5,8	36,3	125	1,10	73,6	80	16
Propiophénone.		58,4	12,5	3,5	25,6	228	1,36	74,6	81	17
Fluorénone.		10,0	68,8	3,2	18,0	54,7	0,74	53,3	67	18
Benzophénone.		40,2	29,6	3,4	26,8	150	1,18	69,2	84	19
Xanthone.		62,4	28,8	1,5	7,3	850	1,93	74,2	88	20
Benzile.		9,4	48,7	4,6	37,3	25,7	0,41	53,7	64	21
Sans.		2,9	74,0	2,4	20,7	14,0	0,15	?	?	22
Propiophénone.	Basse	17,0	52,1	4,8	26,1	65,1	0,81	74,6	81	23
Benzophénone.	pression	30,6	52,0	7,9	9,5	324	1,51	69,2	84	24
Xanthone.		28,9	66,1	1,5	3,5	825	1,92	74,2	88	25

— la réaction marche (tableau II) avec un assez fort taux de conversion en présence de lumière émise par une lampe haute pression, non filtrée, seule (sans sensibilisateur) mais l'interposition d'un filtre ou de produits tels que le nitrobenzène ou la 1-4 naphthoquinone inhibe totalement cette réaction;

— quand on initie la réaction par peroxydes, les résultats ne sont pas significativement modifiés par la présence de lumière U.V. Pourtant, le radical très fortement conjugué doit absorber avec de forts ϵ de nombreuses longueurs d'onde émises (*vide supra*);

— les produits cyclisés sont stables dans les conditions de l'expérience en particulier comme au chapitre II, la proportion des deux isomères en C_5 reste inchangée.

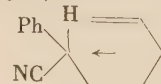
DISCUSSION DES PREMIERS RÉSULTATS

Les points suivants sont remarquables :

— dans les essais où les taux de conversion sont convenables, les produits cyclopentaniques existent en quantités importantes ou sont même majoritaires, ce qui est encourageant et semble aller dans le sens recherché (forte influence du mode d'initiation).

— l'interposition d'un filtre inhibe la réaction sans sensibilisateur, ceci permet d'éliminer diverses hypothèses plus ou moins vraisemblables.

a. La décaline étant un solvant facilement peroxydable et certains des produits de décomposition de ses peroxydes étant cétoniques [25-26], on pouvait supposer que la réaction se faisait grâce à ces initiateurs parasites. Ceci est exclu, puisque la lumière restante (filtrée par le pyrex) est largement suffisante à 140°, pour décomposer les peroxydes ou pour initier les réactions en présence de cétones (*vide infra*). Par contre, si l'on admet que la lumière provoque la scission de la

liaison  (ce qui doit exiger de l'ordre de 80 Kcal/mole), on comprend que le filtre en pyrex qui coupe la lumière d'énergie supérieure à 80-90 Kcal/einstein, ne puisse plus provoquer la réaction, d'autant plus qu'au delà de cette limite, le produit de départ n'absorbe pratiquement plus.

b. De même, ceci élimine un mécanisme purement thermique, car on opère rigoureusement dans les mêmes conditions, seule la longueur d'onde moyenne de la lumière ayant changé.

c. Cela permet d'exclure également un mécanisme type « ène synthèse » [27a, b]. Cette hypothèse est rendue plus ou moins vraisemblable par le fait que les cycloadditions photochimiques sont le plus souvent 1-2 (cycle à 4 éléments) au lieu de 1-4 comme celles de type DIELS-ALDER (cycle à 6 éléments). L'analogie est conservée.



DIELS-ALDER ène synthèse cycloaddition → ?
photochimique

ici, la dernière réaction s'écrirait :

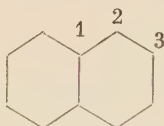


Il semble en effet qu'une énergie de 80 Kcal/mole doive être plus qu'amplement suffisante pour produire une telle réaction (qui doit être exothermique). D'autre part, on comprendrait mal en ce cas, pourquoi le nitrobenzène (*a*) et la naphthoquinone (*b*) qui sont des sensibilisateurs au sens de HAMMOND [28], ne produiraient pas cette réaction alors que d'autres, d'énergie d'état triplet plus faible (méthyl-2 naphthylcétone) y parviennent. MAUMY a d'autre part constaté que les hydrocarbures aromatiques (sensibilisateurs non oxydants) n'initient pas la réaction. Ici, les deux produits (*a* et *b*) sont oxydants [29], mais par eux-mêmes ou par leurs produits de réduction, ils sont connus comme de puissants pièges à radicaux [30-13].

Il semble donc que l'intermédiaire radicalaire ne puisse être mis en doute.

d. Initiation par le radical du solvant.

Il était couramment admis et DOSTERT [31, 32], avait montré dans un cas particulier que l'initiation se faisait en deux étapes : arrachement par l'initiateur d'un hydrogène au solvant (du fait de la haute dilution, un choc avec le solvant est beaucoup plus probable qu'avec le substrat), puis, au terme d'échanges plus ou moins nombreux, passage de l'hydrogène mobile du substrat au radical du solvant. Ceci était prouvé par le fait que si l'atome mobile est un brome, on retrouvait d'importantes quantités de solvant bromé. D'autre part, le fait constaté par la très grande majorité des auteurs (voir introduction) que les produits étaient indépendants du mode d'initiation militait fortement en faveur de cette hypothèse. Comme ici (et cela va se confirmer dans la suite) précisément les proportions sont très fortement affectées par l'initiateur, il est difficile de ne pas admettre un contact direct entre la cétone excitée et le substrat. Il est en effet peu probable que le radical du solvant qui va subir de nombreux chocs qui devraient le désactiver, conserve le « souvenir » de l'initiateur. Remarquons cependant que dans certains cas (cyclohexane dans l'U.V. lointain) des molécules d'hydrocarbures excitées peuvent transférer de l'énergie [33], les radicaux absorbant à des fréquences plus basses, il est possible que ce phénomène joue aussi. D'autre part, le radical décalyle peut exister sous 6 formes différentes, dont les proportions peuvent être variables.



radical en 1, 2, 3 cis ou trans.

Mais alors, de toute façon, les différences seraient très faibles et le mode d'initiation « normal » ; il serait en conséquence difficile d'expliquer le comportement variable du radical en fonction de l'initiateur.

La contradiction entre les résultats de DOSTERT, dont nous admettons d'ailleurs l'analogie avec les nôtres dans le premier chapitre et ceux que nous trouvons ici ne nous semble qu'apparente. En effet, dans la plupart des cas, les radicaux étudiés étaient électroattracteurs : en α d'un nitrile ou d'un ou deux groupes équivalents et il en était de même des radicaux initiateurs ($\text{BzO}\cdot$, $\text{tBuO}\cdot$, $\text{Ph}\cdot$?).

Si l'on admet que la polarité joue un rôle assez fort, le relai par le radical électro-donneur du solvant est favorable. Pour les cétones irradiées par contre, l'atome abstracteur d'hydrogène, l'oxygène, a exceptionnellement un caractère électro-donneur [34]. Ceci résulte du fait que dans les états excités, les polarités des liaisons sont inversées (orbitales antiliantes). Il devient alors logique que le triplet (électro-donneur) réagisse de préférence avec le substrat plutôt qu'avec le solvant, car non seulement le premier a un hydrogène beaucoup plus mobile que le second (ce qui est toujours le cas) mais de plus ici, il va donner un radical de polarité opposée à celle de l'initiateur.

ÉTUDE ET DISCUSSION

SECONDE SÉRIE DE RÉSULTATS

Ces résultats qui constituent l'étude proprement dite du mode d'initiation ont été groupés dans le tableau ci-joint (II) p. 89. Les conditions : solvant, température, concentration, etc. (voir partie expérimentale) sont rigoureusement les mêmes dans les différentes séries.

Nous constatons que :

— les proportions des différents isomères (matérialisées par le rapport $k = \text{trans } C_5/C_6$) varient très notablement suivant les conditions (de 6 % à 850 %);

— nous retrouvons un résultat des deux premiers chapitres à savoir les très faibles taux de cis C_5 et l'absence de produit tricyclique. Le radical cis $C_5\cdot$ aurait donc un comportement « normal » : probablement peu de tendance à se former et de toute façon réarrangement très poussé en d'autres formes, ce qui une fois encore laisse très peu de possibilités à la formation du produit tricyclique. Comme les deux isomères en C_5 ont des comportements notablement différents dans la décaline à 140° (voir le chapitre I), il ne paraît pas opportun de les considérer globalement comme on le fait souvent; comme d'autre part, les chiffres du cis C_5 ne sont pratiquement jamais significatifs, nous avons négligé ce produit et considéré uniquement le rapport $\text{trans } C_5/C_6 = k$;

— si on porte k ou $\log k$ en fonction de l'énergie du premier état triplet (T) du sensibilisateur suivant l'exemple de HAMMOND [16-19] et coll., on observe une corrélation rigoureusement nulle. La 2 octanone et la xanthone qui ont des T à peu près équivalents donnent les deux résultats les plus écartés (groupe 9 à 20). De même k a la même valeur pour la 2 octanone et la 2 acétonaphtone qui ont des T à peu près aussi différents que possible ici (74 Kcal/mole et 59). La relation n'est donc univoque ni dans un sens ni dans l'autre;

— si on compare les résultats 2 à 7, d'une part et 9 à 21 d'autre part, l'interposition du filtre en pyrex produit un effet à peu près constant qui est de diviser k par 2 environ (pour une même cétone);

— de même, l'utilisation de la lampe basse pression, dont la répartition d'énergie est différente : une seule raie de haute énergie $\lambda = 254 \text{ nm} \sim 112 \text{ Kcal/einstein}$ change notablement les valeurs de k , mais ici d'une manière anarchique;

— dans la série 9 à 20, il semble que les cétones se groupent en 3 familles: non conjuguées, monoconjuguées (avec un noyau aromatique, « acétophénones » dans la suite) ou biconjuguées (avec 2 noyaux « benzophénones »), on peut observer que:

a. A l'intérieur d'une même famille, k croît avec T (dans la première famille, T étant à peu près constant, cette remarque est sans intérêt);

b. Pour des valeurs de T égales ou équivalentes, k croît dans l'ordre non conjuguées, « acétophénones », « benzophénones »;

— les taux de conversion croissent dans l'ensemble avec l'énergie fournie et ce, de deux façons :

a. Avec l'énergie totale émise : basse pression < haute pression + pyrex < haute pression sans pyrex. Ceci est dû à la puissance totale du rayonnement qui est deux fois plus faible si on interpose un filtre et environ 4 fois plus faible par construction pour la lampe basse pression. Ce résultat paraît aller de soi;

b. Avec T . Dans des conditions identiques, on récupère beaucoup moins de produit de départ pour les cétones « fortes » (T élevé) que pour les cétones « faibles ». La corrélation entre « Eth » et T (ou q , voir ci-dessous) est malgré tout assez faible.

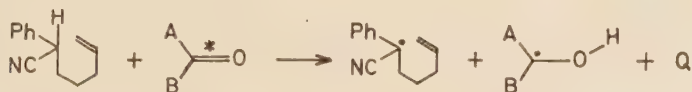
DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les observations précédentes semblent montrer que le paramètre directeur du phénomène est de nature énergétique, que sans être T elle-même, il est lié à T et que la conjugaison des cétones doit permettre d'apporter un terme correctif.

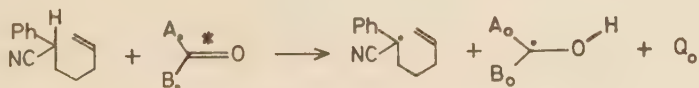
A. Si l'on reprend les articles déjà cités [16-19] on s'aperçoit que le facteur primordial n'est identique à T que fortuitement; en fait, il semble que ce soit l'énergie mise en cause dans la réaction. Dans le cas d'une isomérisie $\text{cis} \leftrightarrow \text{trans}$ par exemple, ces deux valeurs sont confondues mais c'est un cas particulier, puisqu'il n'y a pas comme ici transfert d'atome.

Ici, il faut certainement faire d'importantes corrections à T , pour tenir compte de l'échange d'hydrogène, c'est d'ailleurs ce que suggère fortement l'influence de la conjugaison de l'initiateur sur k .

La réaction peut s'écrire de la façon la plus simple.



On peut essayer de calculer Q , mais la valeur trouvée (voir ci-dessous) est très imprécise, aussi, avons-nous préféré, pour commencer, procéder par comparaison, en prenant la cétone la moins conjuguée comme étalon (indice 0).



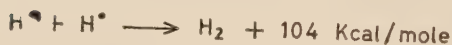
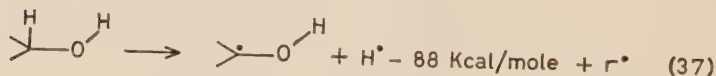
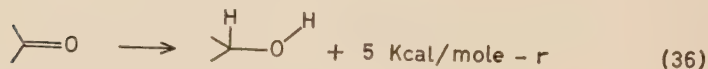
L'avantage de cette méthode, dont l'emploi est d'ailleurs classique [35], est de faire disparaître par différence un grand nombre de termes mal connus. On voit en effet que, par soustraction, les termes relatifs au substrat ou à son radical dispa-

raissent, ainsi que ceux qui concernent A_0 seul, B_0 ... en définitive, il ne reste que trois facteurs : T et les énergies de résonance de la cétone r et du radical qui en est issu r' :

$$\begin{aligned} Q - Q_0 &= (T - T_0) + (r' - r_0) - (r - r_0) \\ &= (T + r' - r) - (T_0 + r_0 - r_0) \\ &= q - q_0 \end{aligned}$$

On peut donc attacher à chaque cétone un paramètre caractéristique : $q = T + r' - r$ qui est égal à Q , à une constante près.

On peut estimer grossièrement Q , grâce au cycle thermodynamique suivant :



Les énergies sont comptées positivement, si elles sont dégagées ($-\Delta H$).

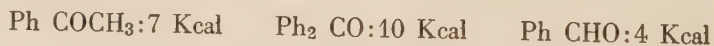
Par addition et élimination des termes figurant à la fois à droite et à gauche :

$$Q = q - 59 \text{ Kcal/mole (avec } Q' = 80 \text{ Kcal/mole)}.$$

Le calcul est évidemment assez imprécis du fait principalement de l'erreur sur Q' , qui peut être de 5 Kcal/mole ou plus.

Les valeurs de T sont assez bien connues : bien que les chiffres donnés par HAMMOND et coll. ne soient pas universellement admis, les écarts ne sont jamais entre les auteurs que de 1 ou 2 Kcal/mole au plus.

Celles de r sont déjà plus difficiles à obtenir; on s'est contenté de prendre les valeurs de PAULING [38].



La valeur citée pour le benzaldéhyde paraît faible. Elle indique qu'une liaison CO de cétone est plus stable de 3 Kcal/mole qu'un carbonyle d'aldéhyde; bien que ce chiffre soit le plus communément admis [38, 39], certains auteurs donnent une différence presque nulle [40].

Pour les cétones biconjuguées, faute de mieux, nous avons pris 10 Kcal/mole, la correction à faire doit être assez faible. Il est cependant probable que la fluorénone, qui est bloquée dans une structure plane est plus stable que ne l'indique ce calcul. (Nous y reviendrons à propos du calcul de r' .)

Pour les « acétophénones », nous avons pris 7 Kcal/mole ou 8 pour celles dont le système conjugué est plus étendu (paraméthoxyacétophénone et surtout acétonaphtone).

Il importe de remarquer qu'un phényle n'apportant qu'une modification de 3 Kcal/mole, les erreurs faites sur les assimilations ou corrections sont forcément très faibles (1 ou 2 Kcal/mole).

Pour les radicaux, nous avons pris les chiffres de STREITWIESER [41] :



De la faible différence entre les radicaux diphenylméthyle et fluorényle, nous déduisons qu'il est licite de considérer que les énergies sont peu variables dans une même famille (l'ordre de grandeur de r étant nettement supérieur à celui de r , cette remarque s'applique *a fortiori* aux cétones).

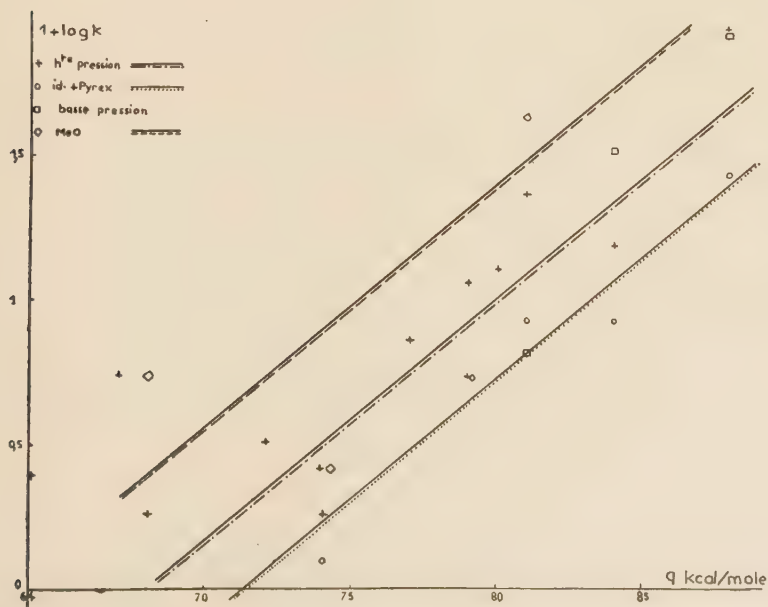
Nous avons supposé que les énergies de résonance étaient additives et pris comme valeur de r pour les alcoyles 4 Kcal/mole ainsi qu'il ressort des chiffres cités ici ou dans la littérature et des théories couramment admises [11, 30]. En fait, les cétones non conjuguées étant prises pour origine, ceci ne joue (négativement) que pour le benzaldéhyde.

Le facteur correctif $r - r$ est donc assez important puisqu'il est de l'ordre de 6 ou 7 Kcal/mole pour les « acétophénones » et 13 à 14 pour les « benzophénones » (les cétones non conjuguées étant prises pour origine).

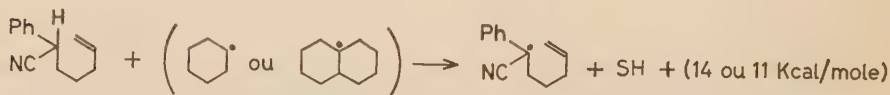
L'erreur moyenne sur q doit être de quelques Kcal/mole (2 ou 3 probablement) ce qui est acceptable.

Si l'on reporte ces chiffres dans le calcul de Q , on trouve pour les cétones non conjuguées qui sont pratiquement les plus faibles de toutes :

$$Q = 74 - 59 = 15 \text{ Kcal/mole}$$



La réaction d'initiation doit être assez exothermique. On ne s'explique alors pas pourquoi les taux de conversion sont faibles. Probablement l'énergie d'activation de la réaction d'initiation est forte, ceci expliquerait la nécessité d'opérer à température relativement élevée (voir ci-dessus). Par contre, le comportement à peu près « normal » (C_6 à peu près unique) des cétones faibles s'expliquerait assez bien. En effet, pour les réactions avec des peroxydes, l'initiation se fait grâce au radical du solvant; on a alors :



valeur très voisine de celle que nous avons trouvée ci-dessus.

On voit de plus, que si la réaction d'initiation par voie photochimique devait passer par l'intermédiaire du solvant, elle deviendrait extrêmement problématique, car on aurait alors $Q_s \sim 3$ ou 4 Kcal/mole donc très faiblement exothermique :



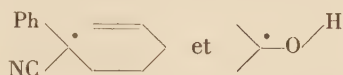
Si l'on porte maintenant $\log k$ en fonction de q pour la série d'expériences la plus nombreuse (n° 9 à 21) on obtient sensiblement une droite, dont seuls s'écartent les points relatifs à la fluorénone et au benzile. Le benzile semble constituer un cas très particulier. En effet, étant dicétonique, son produit de monoréduction (la benzoïne) est aussi un initiateur; comme T et la conjugaison varient très notablement entre ces deux corps, on peut estimer que très peu de temps après le début de la réaction on est en présence de deux sensibilisateurs différents, ce qui évidemment, rend toute interprétation aléatoire. Une droite parallèle est obtenue avec la série 2 à 7. Pour la première série, il faut remarquer que deux phénomènes semblent superposés : la réaction à blanc et celle en présence de cétone, nous examinerons cette question dans la suite.

Pour la fluorénone, son énergie d'état triplet était, il y a peu de temps encore, discutée [42]. Ceci nous paraît d'ailleurs peu important et nous pensons que c'est sa faible valeur de T qui la rend aberrante; on approche en effet d'un seuil : Q doit être faible, le taux de conversion constaté est assez mauvais. Il n'est pas exclu que pour les cétones où q est très faible, la réaction sans cétone (tableau II n° 8) devienne prépondérante et masque le phénomène que nous étudions : dans ce cas, il serait impossible de descendre en dessous de $k = 20$ %. Ceci paraît confirmé par le fait que ce seuil n'existe pas dans la série 2 à 7 où la réaction sans cétone (n° 1) ne se produit pas.

Pour les cétones restantes, le coefficient de corrélation est de 0,72, ce qui correspond à une probabilité de relation linéaire de 99 % (FISCHER-YATES). Il semble donc exclu que la relation entre k et q soit fortuite. Nous n'avons cependant pas trouvé d'explication théorique à ce phénomène.

Une relation linéaire entre $\log k$ et q rappelle les lois d'équilibre, certaines lois cinétiques ou la loi de BOLTZMANN $\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ qui donne l'effectif des particules (N) ayant une énergie supérieure de ΔE à la normale, dans une population N_0 . Ceci conduirait à admettre qu'il y a deux comportements possibles : le premier

« excité » (N) conduirait à peu près exclusivement au cyclopentanique, le second « normal » (No) ne donnerait aussi à peu près exclusivement que l'isomère cyclohexanique. Cette hypothèse nous paraît peu satisfaisante du fait des ordres de grandeur. En effet, toutes les relations citées sont de la forme $\Delta q = RT\Delta \log k$. Or, pour $T = 140^\circ \text{C}$ et k variant de 0,1 à 10, on trouverait $q \sim 4$ Kcal/mole au lieu des 24 Kcal/mole observées sur le graphique ci-joint; la différence est nettement significative. On peut cependant justifier en partie cette observation en remarquant que deux radicaux :

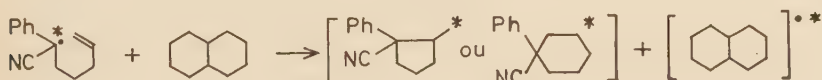


sont formés et qu'il n'y a aucune raison de supposer que seul le premier va utiliser l'énergie. On admet le plus souvent, qu'il y a partition suivant la masse, les deux fragments emportant la même quantité de mouvement : $m_1 v_1 = m_2 v_2$; les énergies étant entre elles comme mv^2 on a :

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{m_1 v_1^2}{m_2 v_2^2} = \frac{(m_1 v_1)^2}{(m_2 v_2)^2} \times \frac{m_2}{m_1} = \frac{m_2}{m_1}$$

le radical le plus léger emporte la plus grande partie de l'énergie. Il resterait donc à $R\cdot$ entre $\frac{88}{185 + 88} = \frac{1}{3}$ et $\frac{196}{185 + 196} = \frac{1}{2}$ énergie totale suivant la masse moléculaire de la cétone utilisée (cyclohexanone = 88, xanthone = 196).

En fait, l'ordre de grandeur est 1/6 (4/24), il faut donc suggérer un autre effet (sous toutes réserves). On peut penser que toute l'énergie n'est pas transmissible et qu'en conséquence, le radical cétyle en garde plus que prévu. On peut aussi supposer qu'un choc est nécessaire à la cyclisation qui s'écrit alors (en une seule étape).



Ceci justifierait une nouvelle perte de $\frac{185}{185 + 138} \sim \frac{3}{5}$ de l'énergie restante, ce qui correspondrait finalement à une utilisation effective de 14 à 22 % de l'énergie de départ. Cette dernière hypothèse nous paraît tout à fait arbitraire.

B. Le fait que k croisse avec la fréquence (ou l'énergie) moyenne de la lumière utilisée entre les séries 2 à 7 et 9 à 20, va aussi fortement dans le sens d'une explication de nature énergétique (NOTE). En effet, le produit cyclopentanique étant thermodynamiquement défavorisé, tout apport d'énergie doit contribuer à augmenter ses proportions. Il existe cependant un problème à ce sujet : si la cétone agit par son premier état triplet comme le pense HAMMOND, et comme nous l'avons supposé ci-dessus (ceci est basé sur des considérations théoriques aussi bien que

NOTE. — La série 22 à 25 a été écartée, car, si elle présente des différences avec les deux précédentes (ce qui confirme l'existence du phénomène), celles-ci paraissent totalement incohérentes, il semble que la très forte énergie de la lumière soit en cause et que des réactions parasites se produisent (voir partie expérimentale).

sur un certain nombre d'expériences). On ne voit pas en quoi la longueur d'onde moyenne de la lumière peut jouer un rôle. Il faut alors admettre qu'il y a compétition entre deux réactions au moins : par exemple une réaction « obscure » qui serait l'arrachement de l'hydrogène par l'intermédiaire d'un radical décalyle et une réaction par photo-initiation directe, ou alors, deux réactions photochimiques faisant intervenir deux états excités différents.

La première de ces deux hypothèses est presque paradoxale : il semble en effet que les cétones « fortes » ont beaucoup plus tendance à passer par l'intermédiaire du solvant que les cétones « faibles ». Ces dernières, en effet, devraient être plus sélectives et ne réagir que sur le substrat, la réaction sur le solvant étant peu exothermique (voir ci-dessus le calcul de Q).

WALLING ^[13] a d'ailleurs montré à ce sujet que la 4 nitrobenzophénone, la cétone de MICHLER, la 2 acétophénone et la fluorénone étaient incapables d'arracher un hydrogène au cyclohexane et même au cumène (où l'hydrogène est nettement plus mobile que dans la décaline). Il interprète comme nous la défaillance de la nitrocétone par le rôle de piège que jouerait le groupe nitroaromatique. Pour la 2 acétonaphtone, WALLING pense que son premier état triplet serait π , π^* et non n , π^* (on admet en général que les triplets π , π^* ne sont pas réducteurs). Ceci est en contradiction avec les résultats de PORTER ^[43] et les nôtres. En fait, encore une fois, cette opposition n'est peut-être qu'apparente puisque les états π , π^* et n , π^* sont dans ces produits extrêmement voisins et des différences minimales de conditions (solvant, température) doivent conduire à des interversions. Pour la fluorénone WALLING met en cause sa faible énergie (53 Kcal/mole) c'est aussi notre avis. Ces résultats sont grossièrement en accord avec notre calcul de Q .

Pour la seconde, il faut :

Soit abandonner l'hypothèse de HAMMOND, ce qui nous paraît difficile,

Soit supposer que $R\cdot$ possède plusieurs états « excités » relativement stables (les états à durée de vie courte n'ont aucun rôle du point de vue chimique). On ne peut exclure *a priori* une telle possibilité car la littérature ^[22,23] indique que les deux premiers états excités des radicaux benzyliques (les doublets D_1 et D_2) ont un caractère particulier (qui tiendrait à la conjugaison du radical) qui se traduit par une semi-interdiction des transitions entre ces états et le fondamental D_0 . D'autre part, il semble que ces deux états soient relativement faciles à exciter par des triplets. Ceci expliquerait en particulier que :

— la lumière sans cétone ne modifie pas le comportement des radicaux, il faudrait en effet passer de D_0 à D_1 ou D_2 , ce qui est difficile. On peut tout aussi bien penser que la concentration en radicaux et en photons est suffisamment faible pour que la réaction $R\cdot + h\nu \rightarrow R^*$ ait une probabilité à peu près nulle (bien que ε soit très grand);

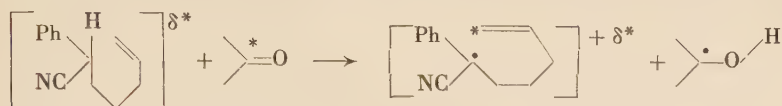
— notre substrat, contrairement aux autres, ait un comportement particulier en présence de lumière : la semi-interdiction des transitions partant de D_1 et D_2 doit normalement entraîner des concentrations relativement fortes de ces états dont la durée de vie est assez longue;

— le phénomène ne paraisse pas quantifié (relation linéaire). On peut en effet penser alors, que suivant l'énergie offerte, on obtienne des proportions continûment variables de D_2 et de D_1 , donc de produits de réactions.

Il semble toutefois que les énergies mises en jeu ici soient un peu hors de proportion avec celles des transitions en cause (4 600 Å correspond à 62 Kcal/einstein).

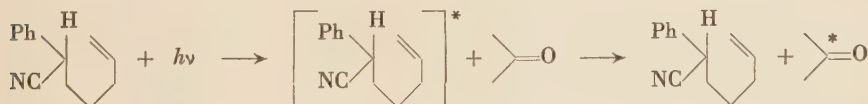
D'autre part, ces questions d'absorption des radicaux sont encore controversées par les spécialistes et il est probablement prématuré de vouloir en tirer des conclusions.

Le spectre U.V. et la cyclisation sans cétone montrent que le produit de départ absorbe fortement la lumière > 80 Kcal/einstein. Il est possible, en conséquence, que les molécules de ce produit soient en partie excitées dans les réactions sans filtre, ce qui apporterait statistiquement un faible gain supplémentaire d'énergie (?).



C. Le radical trans $\text{C}_5^{\cdot}$ a lui aussi un comportement « excité ». En effet, même en admettant que la réaction de cyclisation donne 100 % trans $\text{C}_5^{\cdot}$, il ne pourrait finalement en résulter par équilibration d'après le premier chapitre un rapport k supérieur à 1,7 (dans la décالية à 140°). Or, ce chiffre est très nettement dépassé dans les expériences faites avec les cétones ayant les plus forts triplets. Il faut donc admettre qu'une partie de l'excitation de départ reste acquise au radical cyclique, lui permettant d'opter pour l'arrachement d'un hydrogène à une autre molécule (probablement de solvant) plutôt que pour le réarrangement. On ne voit d'ailleurs pas pourquoi la première réaction est favorisée par rapport à la seconde du fait de cette énergie supplémentaire, sauf si elle a une très forte énergie d'activation, ce qui n'est nullement exclu (*vide supra*).

D. Un raisonnement analogue à celui que nous venons de faire, permet de montrer que les réactions sans filtre ne sont pas purement et simplement la somme de la réaction avec filtre et de la réaction à « blanc », mais qu'en fait, la seconde réaction devient négligeable en présence de cétones. Pour les cétones « fortes » cela résulte du fait que la réaction à blanc dans des conditions identiques cyclise 60 % du produit de départ dont 75 % en C_6 et qu'à elle seule, elle produirait beaucoup plus de C_6 que trouvé expérimentalement. Pour les cétones « faibles », la même remarque s'applique au taux de conversion total qui s'abaisse assez nettement en leur présence. La cétone doit donc jouer le rôle de désactivateur « *Quencher* » vis-à-vis de l'absorption directe d'énergie; on aurait le schéma :



On peut aussi remarquer d'autre part, pour les cétones fortes, que si la suppression du filtre entraînait la superposition à la première réaction de la réaction à blanc, il devrait en résulter une nette diminution de k alors que c'est le contraire qu'on observe.

E. Bien que l'hypothèse énergétique soit celle qui cadre le mieux avec l'ensemble des résultats, il faut considérer qu'elle n'est pas la seule; nous allons en examiner quelques autres.

1° La concentration molaire en cétone par rapport au substrat étant de l'ordre de 10 pour 1 et certaines de ces cétones ayant plusieurs hydrogènes très mobiles, il n'était nullement exclu que leur pouvoir donneur d'hydrogène joue un rôle

important, peut-être primordial. En fait, on voit que le groupe des « benzophénones » homogène de ce point de vue (pas d'hydrogènes mobiles), donne des résultats très différents.

Dans les autres groupes, aucune règle ne se dégage nettement : pour les non conjuguées, la dibenzylcétone, qui a les hydrogènes les plus mobiles donne le k maximum, alors que la désoxybenzoïne qui est dans le même cas pour les « acétophénones » donne à peu près la valeur de k minimale pour ce groupe; si l'on fait des comparaisons sur l'ensemble, la relation entre k et le pouvoir donneur d'hydrogène des cétones paraît purement aléatoire. Il semble donc que ce facteur soit tout à fait secondaire.

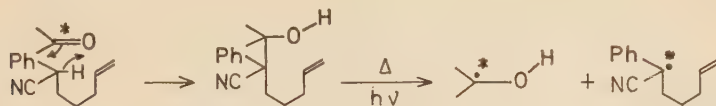
2° Les complexes de transfert de charge jouent fréquemment un rôle dans les réactions de photosensibilisation. Comme d'autre part, les groupes aromatiques ou $C = X$ complexent les radicaux, ainsi qu'il a été dit dans l'introduction de ce chapitre et modifient ainsi notablement leur comportement, on pouvait penser que des phénomènes de ce type jouaient ici un rôle important sous une quelconque de leurs formes. La vérification directe de cette hypothèse est ici expérimentalement (et théoriquement) difficile. On peut toutefois remarquer qu'à la température ordinaire, les complexes entre molécules ont des concentrations très faibles, sauf si les deux partenaires sont exceptionnellement « doués » ce qui ne semble être le cas d'aucun des groupes en cause ici (carbonyle, nitrile, phényle non condensé). Comme de plus, la température est assez élevée (140°) il nous apparaît peu probable que les complexes entre molécules puissent jouer un rôle. Il n'en est peut être pas de même des radicaux. C'est pourquoi, nous avons choisi parmi les initiateurs, la dibenzylcétone et la désoxybenzoïne qui présentent la particularité de posséder des phényles non conjugués, ce qui ne modifie ni T , ni r , ni r' , (ni q par conséquent) par rapport aux cétones de même classe, mais par contre, doit considérablement modifier leur pouvoir complexant. On voit sans aucun doute possible que ces deux cétones diaromatiques ne se classent pas du tout comme des « benzophénones » (qui ont le même nombre de phényles) mais comme le prévoit l'estimation de q . Il semble donc que le rôle complexant soit aussi secondaire.

3° En partant toujours de la supposition que l'initiation se fait directement par la cétone qui doit donc être encore proche lors de la cyclisation, on peut admettre que son encombrement va jouer un rôle.

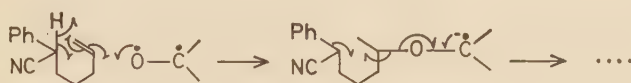
Cette hypothèse rejoint la précédente, mais elle est plus vague. On ne suppose plus qu'il y a un complexe donc orientation assez bien définie de la cétone par rapport au substrat, mais simplement que l'attaque se fait suivant un axe non aléatoire. La considération des résultats montre que cette supposition n'est pas vérifiée, la relation n'étant univoque ni dans un sens ni dans l'autre. Les trois « benzophénones » et surtout la xanthone et la fluorénone qui sont « raides » doivent avoir des encombrements voisins; or, leur rôle est totalement différent. A l'opposé, les trois cétones non conjuguées ont des encombrements très différents : le carbonyle de la cyclohexanone est bien dégagé, celui de la 2 octanone est « protégé » d'un côté par la chaîne n -hexyle, celui de la dibenzylcétone doit être fortement encombré des deux côtés par les deux phényles. Or, non seulement leurs rôles sont assez voisins, mais encore, l'ordre des encombrements ne coïncide pas avec celui des k , ce qui exclut toute corrélation.

Parmi les diverses hypothèses encore vraisemblables mais difficilement vérifiables, nous citerons pour mémoire :

— la formation de composés labiles intermédiaires qui rendrait plus « classique » le transfert d'énergie, par exemple :



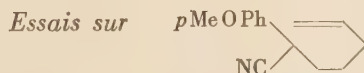
la polarité des radicaux est favorable à la formation d'un tel corps intermédiaire qui est très probablement labile (liaison centrale encombrée donnant 2 radicaux stables) dans ces conditions (c'est le cas du benzopinacol) [44]



— les articles de FERGUSON et NNADI [45] et de BUTLER et coll. [46, 47] qui montrent l'existence d'« homoconjugaison » entre groupes séparés par un atome de carbone et de conjugaison à travers l'espace de groupes en 1-6. Les phénomènes se caractérisent par des anomalies des spectres U.V.

	λ (nm)	ϵ		λ	ϵ
Ph CH ₂ CO Ph	330	98	Ph CH ₂ CH ₂ CO Ph	330	49
Ph CH ₂ CO CH ₃	287	178	Ph CH ₂ CH ₂ CO CH ₃	281	36
	228	41.800		225,3	29.500

Ici ces deux phénomènes peuvent se produire, les trois groupes Ph, CN et la double liaison étant en bonne position. Bien que le spectre U.V. ne semble pas présenter d'anomalie frappante, il n'est peut-être pas exclu que de tels phénomènes expliquent certains faits. Il se peut de plus, que la conjugaison ne soit pas visible sur le produit ouvert mais devienne importante pour le radical qui est beaucoup plus résonnant et d'autre part électroattracteur (donc complexable par la double liaison).



La méthode utilisée ici permettant d'obtenir des mélanges, nous avons fait un retour en arrière pour voir quel était l'effet du substituant.

Nous avons fait quelques essais dans les conditions standards (décane 140°, haute pression, filtre en pyrex sauf pour le n° 1).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

	tr C ₅	₂ Eth	C C ₅	C ₆	k	1 + log k	N°
Blanc sans filtre.....	10,8	51,2	11,6	26,4			1
Blanc avec filtre.....	1,8	90,9	3,2	5,1			2
Cyclohexanone.....	7,5	56,8	6,9	28,8	26 %	0,415	3
2 Acétonaphtone.....	2,8	89,2	2,9	5,1	55 %	0,74	4
Propiophénone.....	32,9	45,8	13,6	7,7	427 %	1,63	5
Xanthone.....	60,0	14,3	20,0	5,7	1050 %	2,02	6

L'exploitation pratique des résultats est nettement plus difficile que précédemment, les produits étant moins volatils, ils sont quelquefois mal séparés des cétones ou de leurs dérivés. C'est ainsi que les essais avec l'acétophénone et la benzophénone n'ont pu être dépouillés.

Les faits marquants sont les suivants :

A. L'essai à blanc avec filtre marche faiblement mais significativement par rapport au produit non substitué; on peut expliquer ceci :

— soit par la plus faible énergie nécessaire pour rompre la liaison avec l'hydrogène benzylique : cet effet devant être minime, ceci n'est pas très vraisemblable;

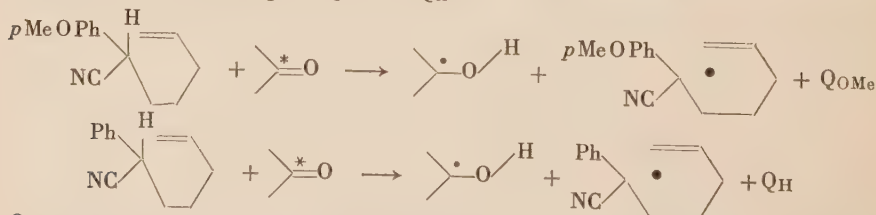
— soit par une modification de l'absorption U.V. par l'adjonction du paraméthoxy. On constate effectivement que la bande de plus basse énergie du produit non substitué est caractérisée par $\lambda = 264$ nm $\log \varepsilon = 2,3$, l'absorption devenant à peu près nulle à partir de 275 nm. Pour le produit substitué par contre, la dernière bande est à 282 nm ($\log \varepsilon = 3,1$ donc plus intense) et l'absorption se prolonge jusqu'à 300 nm. Il n'y a bien entendu là qu'une indication puisqu'on ignore quelle est la zone de longueurs d'onde réellement efficaces.

B. Les proportions de cis C₅, bien que toujours faibles, sont cependant supérieures.

C. On obtient dans l'ensemble nettement moins de produit cyclohexanique qu'avec le produit non substitué. Ceci peut s'expliquer :

— soit par l'électroattractivité du radical légèrement diminuée,

— soit, et nous préférons cette hypothèse, par un bilan énergétique plus favorable. En effet, si on compare Q_{OMe} et Q_H :



On voit que $Q_{OMe} - Q_H = R'_{OMe} - R'_H$.

R' : énergie de résonance du radical éthylénique ouvert. C'est cette légère différence (quelques Kcal/mole) en faveur du produit substitué qui expliquerait le déplacement vers le C₅ (comme dans tous les autres cas où Q croît).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

DECALINE

Ainsi que nous l'avons dit, il est très important d'éliminer les diverses impuretés (éthyléniques, aromatiques, hydroperoxydes, cétones) de ce solvant pour éviter les réactions parasites.

Pour ce faire, nous avons suivi la méthode décrite dans « Organic Solvents » [48]. La décaline est agitée une journée avec de l'acide sulfurique concentré, puis décantée. Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'acide ne se colore pratiquement plus (c'est-à-dire 5 à 10 fois). Le produit est alors décanté, lavé à l'eau, puis à la soude, puis à l'eau jusqu'à $\text{pH} = 7$, et enfin séché sur anhydride phosphorique. Le solvant est ensuite placé dans un appareil à distiller où il est dégazé à froid, puis distillé sous vide. Il est ensuite conservé à l'abri de la lumière. Les trois dernières opérations ont été faites sous azote. La première fois, la décaline a été de plus éluee sous azote sur une grosse et courte colonne d'alumine, mais ce traitement qui est lent n'apportant aucune différence apparente a été abandonné.

La décaline ainsi obtenue ne présente aucune impureté visible en C.P.V. Cependant, à titre de précaution supplémentaire, chaque série d'expériences a été faite sur un « lot » homogène de décaline.

SENSIBILISATEURS

On a pris les produits commerciaux de la meilleure qualité disponible sauf pour la fluorénone préparée selon SHIRLEY [49]. Ces produits après éventuelles purifications (distillation - recristallisation) ont les constantes physiques de la littérature et ne présentent pas d'impuretés visibles en C.P.V.

CYCLISATION

On introduit dans le réacteur 500 mg de produit à cycliser, 5 g sensibilisateur et 350 cm³ décaline. Les proportions ont été choisies de façon à obtenir un taux de conversion acceptable pour une journée d'irradiation, durée à laquelle nous nous sommes limités pour des raisons de commodité et de sécurité. Ensuite on fait barboter longuement à froid de l'azote pour homogénéiser et dégazer. L'azote est purifiée par barbotage suivant FIESER [50].

On chauffe ensuite à 140° au moyen d'un bain d'huile. Quand la cétone est dissoute et le milieu homogène en concentration et température (30 mn), on allume la lampe et irradie 9 h 30. On laisse alors se refroidir le réacteur, le barbotage étant maintenu pendant toute la durée de l'opération, et chasse sous vide la majeure partie de la décaline de façon à ramener le volume à 5 ou 10 cm³. Il est intéressant de remarquer à ce stade, quelques différences suivant les lumières utilisées. Pour la lumière filtrée, le liquide concentré est incolore, pour la lumière non filtrée, il est jaune pâle, pour la lampe basse pression le liquide déjà jaune clair avant concentration devient nettement coloré (rouge-brun). Comme l'énergie totale est beaucoup moins forte dans ce dernier cas (ainsi que le taux de conversion), il semble que la dégradation s'accroisse très nettement quand la fréquence de la lumière augmente (ce qui est normal).

Le résidu refroidi est dilué au pentane. Dans la plupart des cas, un solide (2 à 3 g) précipite, il s'agit soit de cétones n'ayant pas réagi (acétonaphnone, xanthone) soit des pinacols correspondants (benzophénone, « acétophénones »...). Ces cristaux sont lavés au pentane puis éliminés. Le liquide est distillé et on garde la fraction dont le point d'ébullition est voisin de celui des produits authentiques ou de départ. Il reste en général un culot (2 à 3 g) jaune pâle extrêmement visqueux qui est éliminé. Quelquefois un solide (cétone) cristallise dans la fraction intéressante, il est lavé au pentane et écarté.

Le liquide résiduel est piqué en C.P.V. et suivant le résultat, on choisit un étalon interne parmi les cétones et détermine les poids de produits récupérés. On retrouve toujours environ 50 % du produit de départ, sous forme d'isomères, les différences (5 à 10 % exceptionnellement) nous paraissent liées au mode opératoire et non significatives.

Dans quelques cas (substrat substitué ou benzophénone) des produits parasites viennent gêner l'analyse. Ils sont facilement éliminés par C.P.P. (silice P.F. cyclohexane + 3 % acétate d'éthyle) car les produits intéressants sont très élués, les autres (cétones, pinacols etc.) sont très retenus.

LAMPES ET FILTRES

Les lampes sont de type plongeant :

- haute pression : HANAU Q 81 : 70 watts;
- basse pression : HANAU N.K.20 : 25 V.A.

D'après le constructeur, la première émet de 248 nm à 436 nm avec un maximum à 366 nm; la moitié de l'énergie correspondant à $\lambda < 300$ nm, la seconde n'a (comme il est normal) pratiquement qu'une raie à 254 nm.

Le filtre est en pyrex normal, les bandes où le pyrex est semi-transparent (290 nm et 313 nm) étant faibles, on peut considérer qu'il arrête la lumière $\lambda \leq 313$ nm (91,4 Kcal/einstein).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. L. BUCHACHENKO et O. P. SUKHANOVA. — *Russ. chem. Rev.*, 1967, 36, 192.
- [2] G. A. RUSSEL. — *Tetrahedron*, 1960, 8, 101.
- [3] IDEM. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 2977 et 1958, 80, 4987, 4997, 5002 et réf. cit.
- [4] I 9 et I 14 et réf. cit.
- [5] a. C. WALLING. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, 1609.
b. IDEM. — *Free Radicals in Solutions*, Wiley, New York, 1957, p. 76.
- [6] B. S. RABINOVITCH et M. C. FLOWERS. — *Quart. Rev.*, 1964, 18, 122.
- [7] *Advances in Physical Organic Chemistry*, vol. 2, p. 202 et suiv.
- [8] A. P. SHVEDCHIKOV. — *Russ. chem. Rev.*, 1967, 36, 202.
- [9] P. C. KOBRINSKY et R. M. MARTIN. — *J. chem. Phys.*, 1968, 48, 306.
- [10] R. E. REBBERT et P. AUSLOOS. — *Ibid.*, 306 et 1964, 41, 1867.
- [11] J. G. CALVERT et J. N. PITTS. — *Photochemistry*, Wiley, New York, 1967, p. 532.
- [12] *Advances in Organic Chemistry*, Interscience, New York, 1960, vol. 2, p. 367.
- [13] C. WALLING et M. J. GIBIAN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 3902 et 1965, 87, 3361.
- [14] MAUMY. — Thèse, Paris, 1967, p. 18.
- [15] R. WILSON. — *J. chem. Soc. (B)*, 1968, 84 et 1581.
- [16] G. S. HAMMOND, J. SALTIEL, A. A. LAMOLA, N. J. TURRO, J. S. BRADSHAW, D. O. COWAN, R. C. COUNSELL, V. VOGT et C. DALTON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 3197.
- [17] W. G. HERKSTROETER, A. A. LAMOLA et G. S. HAMMOND. — *Ibid.*, 4587.
- [18] R. S. H. LIU, N. J. TURRO et G. S. HAMMOND. — *Ibid.*, 1965, 87, 3406.
- [19] R. S. H. LIU. — *Ibid.*, 1967, 89, 112.
- [20] A. BRUYLANTS. — *Bull. Soc. chim.*, 1955, 117.
- [21] A. BRUYLANTS, E. BRAYE et A. SCHONNE. — *Helv. chim. Acta*, 1952, 35, 1127.
- [22] P. M. JOHNSON et A. C. ALBRECHT. — *J. chem. Phys.*, 1968, 48, 851.
- [23] J. C. SCHUG et D. H. PHILLIPS. — *Ibid.*, 3734.
- [24] J. I. G. CADOGAN, D. H. HEY et J. T. SHARP. — *J. chem. Soc., (C)*, 1966, 1743.
- [25] R. CRIEGEE. — *Ann. Chim.*, 1948, 560, 127.
- [26] I 54.
- [27] a. C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG, C. JUSTIN et C. PREVOST. — *Bull. Soc. chim.*, 1966, 1195.
b. G. B. HILL. — *Quart. Rev.*, 1968, 22, 338.
- [28] N. J. TURRO. — *Molecular Photochemistry*, Benjamin, New York, 1965, p. 132 et 182.
- [29] J. A. BALTROP et N. J. BUNCE. — *J. chem. Soc., (C)*, 1968, 1467.
- [30] Réf. 5, b, p. 168.
- [31] A 43.
- [32] A 44.
- [33] R. A. HOLROYD, J. Y. YANG et F. M. SERVIEDO. — *J. chem. Phys.*, 1967, 46, 4540.
- [34] H. E. ZIMMERMAN et D. I. SCHUSTER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1962, 84, 4527.
- [35] I 7.
- [36] E. BUCKLEY et E. F. G. HERINGTON. — *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, 1625.
- [37] J. A. KERR. — *Chem. Rev.*, 1966, 66, 465.

- [38] L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Ithaca, 1960, 3^e éd., p. 198 et 189.
- [39] T. L. COTTRELL. — *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, Londres, 1954, p. 276
- [40] LANDOLT-BÖRNSTEIN. — *Physikalische Chemische Tabellen*, Springer, Berlin, 1923, 5^e éd., p. 1592 et suiv.
- [41] A. STREITWIESER. — *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, 1961, p. 396.
- [42] K. YOSHIHARA et D. R. KEARNS. — *J. chem. Phys.*, 1966, 45, 1991.
- [43] G. PORTER et P. SUPPAN. — *Proc. chem. Soc.*, 1964, 191.
- [44] D. C. NECKERS. — *Mechanistic Organic Photochemistry*, Rheinhold, New York, 1967, p. 166 (note).
- [45] L. N. FERGUSON et J. C. NNADI. — *J. chem. Educ.*, 1965, 42, 529.
- [46] G. B. BUTLER et M. A. RAYMOND. — *J. org. Chem.*, 1965, 30, 2410.
- [47] G. B. BUTLER et T. W. BROOKS. — *Ibid.*, 1963, 28, 2699.
- [48] A. WEISSBERGER et E. S. PROSKAUER, — *Organic Solvents*, Interscience, New York, 2nd ed. 1955, p. 313.
- [49] D. A. SHIRLEY. — *Preparation of Organic Intermediates*, Wiley, New-York, 1951, p. 163.
- [50] L. F. FIESER. — *Experiments in Organic Chemistry*, D. C. Heath and Co., Boston, 3^e éd. 1955, p. 299.

CONCLUSION

Dans le présent travail, nous avons étudié quelques aspects de la cyclisation des radicaux benzyliques δ,ϵ éthyléniques, le second substituant du radical étant soit un nitrile (*a*) soit un hydrogène (*b*).

Nous avons pu, entre autres, mettre en évidence les faits suivants :

1. Pour (*a*), le produit cyclohexanique domine très nettement.
2. Pour (*b*), on obtient surtout des produits cyclopentaniques.
3. Les radicaux cycliques se réarrangent, plus fortement pour (*a*) que pour (*b*).

Les radicaux *cis* et *trans* cyclopentaniques ont des comportements nettement différents. Pour (*a*), la réouverture du cycle a été établie.

4. Si la réaction (cas *a*) est initiée par des cétones irradiées, les produits dépendent nettement de la nature de la cétone.

Comme nous l'avons indiqué dans le texte, de telles expériences ont déjà été tentées sur d'autres substrats dans la littérature, avec des fortunes diverses. La cause des différences de comportement observées n'apparaît pas toujours très nettement.

Il semble donc que les cyclisations radicalaires dépendent d'un grand nombre de paramètres (peut-être non encore tous connus) et qu'à l'heure actuelle, les tentatives d'explication (surtout celles qui visent à une certaine généralité) doivent être avant tout considérées comme des hypothèses de travail.

ABRÉVIATIONS

C.C.M. : chromatographie sur couche mince.

C.P.P. : chromatographie préparative sur plaque.

C.P.V. : chromatographie en phase vapeur.

D.E.G.S. : succinate de diéthylène glycol.

LAC 446 : adipate de diéthylène glycol (ponté).

QF₁ : fluorosilicone.

